VISIT…

LANZAROTE
Caliente.COM

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

∽ КЛАССИКИ НАУКИ ∽



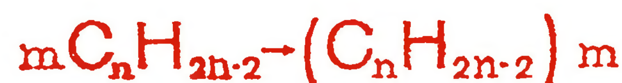
С. В. ЛЕБЕДЕВ

ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

РЕДАКЦИЯ А. И. ЯКУБЧИК

СТАТЬИ
Ю. А. ГОРИНА, К. Б. ПИОТРОВСКОГО
и С. А. СУББОТИНА

ПРИМЕЧАНИЯ
И. В. ГАРМОНОВА, Ю. А. ГОРИНА,
И. А. ЛИВШИЦА, К. Б. ПИОТРОВСКОГО
и А. И. ЯКУБЧИК







ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
1958

СЕРИЯ „КЛАССИКИ НАУКИ“

Основана академиком *С. И. Вавиловым*

Редакционная коллегия: академик *И. Г. Петровский* (председатель), академик *Н. Н. Андреев*, академик *К. М. Быков*, академик *Б. А. Казанский*, академик *Д. И. Щербаков*, академик *П. Ф. Юдин*, член-корреспондент АН СССР *Б. Н. Делоне*, член-корреспондент АН СССР *Х. С. Коштоянц*, член-корреспондент АН СССР *А. М. Самарин*, профессор *Д. М. Лебедев*, профессор *Н. А. Фигуровский*, кандидат философских наук *И. В. Кузнецов* (заместитель председателя)


ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ
С.В. ЛЕБЕДЕВ

ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



1
ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДВУЭТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Глава I
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ЯВЛЕНИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Бесконечное разнообразие и многочисленность органических веществ обязаны своим существованием той причине, которую называют пассивным сопротивлением. Не будь этой причины — громадное большинство органических соединений перестало бы существовать: органическая химия — область веществ по преимуществу неустойчивых. Весьма понятно, что полимеризация как процесс, направляющий частицы к более устойчивым формам, широко распространена в области органических соединений.

Не боясь впасть в преувеличение, можно сказать, что большинство ненасыщенных органических соединений при тех или иных условиях может полимеризоваться. Одни вещества в силу условий, которые в настоящее время не поддаются учету, оказываются настолько неустойчивыми, что процесс полимеризации совершается самопроизвольно; другие, для того чтобы этот процесс мог осуществиться, требуют воздействия света, высокой температуры или таких энергичных агентов, как серная кислота, фтористый бор, безводный хлористый цинк.

В этом втором случае роль катализатора как фактора, уменьшающего величину пассивного сопротивления, выступает с особен-

ной яркостью. Альдегиды жирного ряда могут в обычных условиях сохраняться неопределенно долгое время; при введении незначительного количества серной или соляной кислоты процесс полимеризации протекает настолько бурно, что иногда носит характер взрыва. [1]

Роль температуры в уменьшении пассивного сопротивления очень наглядно подтверждается полимеризацией некоторых эфиров акриловой кислоты. По моим наблюдениям пропиловый эфир этой кислоты целыми месяцами сохраняется в неизменном виде; его можно перегонять, если действовать медленно и осторожно, но при малейшем перегревании наступает чрезвычайно энергичная реакция полимеризации. [2]

Применяя энергичные агенты, можно заполимеризовать такие прочные тела, как этилен, пропилен и другие этиленовые углеводороды, но в этих условиях процесс полимеризации осложняется рядом побочных реакций, затемняющих основной процесс. Изобутилен и еще более стойкий этилен путем нагревания при высоком давлении были превращены Ипатьевым[1] в ряд полимерных форм. В этом случае полимеризация велась у тех температурных пределов (350—400°), когда большинство органических соединений разрушается; на разложение указывает то обстоятельство, что наряду с полимерными формами этилена и изобутилена Ипатьев получал свободный водород и значительное количество предельных углеводородов. Опыты Ипатьева можно отнести к области полимеризации лишь с большими оговорками.

Случаи полимеризации, правда редко, встречаются среди типичных неорганических соединений. Любопытный образчик представляет изученный Стоксом[2] ряд полимерных форм фосфонитрохлорида общей формулы $(PNCl_2)$ и метафосфимовой кислоты состава (PNO_2H_2). Стокс выделил три-, тетра-, пента-, гекса- и полимеры. О строении этих веществ можно пока высказывать только более или менее вероятные предположения. Полимерные формы этих веществ сравнительно легко диссоциируют. Область явлений полимеризации зна-

---

1 ЖРХО, **43**, 1420 (*1911*).

2 Am. Chem. J, **18**, 629 (*1896*); **19**, 782 (*1897*); **20**, 740 (*1898*).

чительно расширится, если к ней отнести те явления, которые носят название ассоциации. Это вполне допустимо, раз не установлено принципиального различия между силами, заставляющими тела ассоциировать в одних случаях и полимеризоваться — в других. Во всяком случае между этими двумя категориями явлений нельзя провести резкой границы; можно построить ряд, у которого один крайний член представит типичный случай ассоциации, другой — такой же типичный случай полимеризации, а промежуточные члены дадут ряд постепенных переходов. Можно говорить об ассоциации воды, уксусной кислоты и о полимеризации альдегида, циклопентадиена и изопрена из соображений удобства, кладя в основу деления случайные, индивидуальные признаки — относительную легкость диссоциации или прочность сложной частицы.

В случае типичной ассоциации нельзя найти различия в химических реакциях мономерной и полимерной форм; это или потому, что при легко протекающей диссоциации реагирует лишь мономерная форма, всегда более активная, или же потому, что не найден достаточно чувствительный реагент для полимерной формы.

Паральдегид, продукт типичной полимеризации, реагирует как мономерный альдегид; при подходящих условиях температуры и давления как жидкая, так и газообразная фазы состоят из смеси мономерных и тримерных молекул. Подобный же случай представляет циклопентадиен. При комнатной температуре он весьма быстро переходит в димерную форму, кристаллическую, вполне индивидуальную, а при 150° пар его состоит из смеси мономерных и димерных частиц, т. е. в этих условиях он представляет типичный случай ассоциации. Подобными же свойствами обладают полимеры кетенов.[1]

Существует несколько типов полимеризации; прочность сложной молекулы зависит и от типа полимеризации и от индивидуальных свойств вещества. Кроме приведенных выше, известно немало случаев, когда процессы полимеризации обратимы. Практическая необратимость большинства процессов полимеризации объясняется или тем, что точка обратимости лежит за температурными преде-

---

[1] Штаудингер, В., **44**, 521 (*1911*).

лами прочности частицы, или большой величиной пассивного сопротивления. Можно надеяться, что усовершенствования лабораторной техники, более близкое знакомство с индивидуальными особенностями веществ и, в особенности, применение катализаторов позволят уменьшить силу пассивного сопротивления и провести процессы диссоциации даже для таких веществ, которые отличаются большой прочностью. Почти количественное разложение дипентена на две частицы изопрена, осуществленное в недавнее время Штаудингером и Клевером,[1] Готлибом и Гарриесом[2] и Остромысленским,[3] служит хорошей иллюстрацией развиваемой здесь мысли. [[3]]

ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЬЧАТЫХ СИСТЕМ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Рассматривая в совокупности случаи полимеризации, которые по настоящее время наблюдались или изучались, можно статистически притти к некоторым положениям, которыми в самых общих чертах определяются некоторые правильности, имеющие место при полимеризации.

Прежде всего бросается в глаза, что за немногими исключениями процесс полимеризации ведет к образованию кольчатых систем. Исключения из этого правила немногочисленны. Сюда надо отнести полимеризацию изобутилена Бутлерова, хлористого изобутенила Погоржельского,[4] стирола Штоббе,[5] нитрилов Е. Мейера. Строение димеров установлено для трех из приведенных случаев. Для димера хлористого изобутенила известно лишь, что он имеет непредельный характер. Во всех четырех случаях димерная форма имеет открытую цепь. Кроме того, Гарриес и Кондаков полагают, что при полимеризации углеводородов типа дивинила образуются димеры с открытой цепью. Кондаков допускает также, что при полимеризации производных аллена образуются, хотя и

---

1 B., **44**, 2212 (*1911*).

2 A., **383**, 229 (*1911*).

3 Дневник II Менделеевского съезда, № 3 (*1911*).

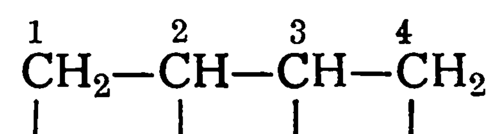
4 ЖРХО, **36**, 1181 (*1904*).

5 A., **371**, 287 (*1909*).

в промежуточной фазе, димеры того же характера. В дальнейшем я привожу экспериментальные данные, которые говорят за то, что мнение Гарриеса и Кондакова ошибочно.[4] Несомненными можно принять четыре вышеприведенных случая; из них изобутилен, стирол и нитрилы полимеризованы в присутствии катализаторов, так сказать, насильственно,[5] условия полимеризации хлористого изобутенила не выяснены. Оставляя в стороне эти случаи, можно принять за правило, что в громадном большинстве случаев процесс полимеризации ведет к образованию кольчатых систем.[6] Исключение из этого правила надо ожидать для тех пока немногочисленных соединений, которые функционируют в качестве одновалентных групп (напр. трифенилметил).

Объяснение этому явлению надо искать в характере ненасыщенности, общем почти всем органическим соединениям.[7] Во-первых, свободные валентности присутствуют в парном числе и утилизируются попарно; во-вторых, при утилизации только части свободных валентностей оставшиеся имеют смежное положение, т. е. конкретизируют многократную связь.[8]

Так, в бутадиене



могут быть попарно утилизированы валентности 1 и 2, 3 и 4, 1 и 4, но не 1 и 3, 2 и 4.

Эти два положения, лежащие в основании учения о многократных связях, определяют характер кольчатых систем, образующихся при полимеризации: в кольцо может войти только четное число атомов.

В простейшем случае, когда в образовании кольца принимают участие смежные свободные валентности, образуется четырехчленное кольцо: алленовые углеводороды, кетены.

В более сложном случае, при полимеризации веществ типа дивинила, мыслимо образование четырехчленного кольца (насыщение свободных валентностей 1 и 2 у каждой частицы), шестичленного (утилизация сродств 1 и 2 одной частицы и 1 и 4 другой),[9] вось-

мичленного (у обеих частиц 1 и 4). Наконец, путем утилизации сродств 1 и 4 мыслимо образование кольца из любого числа молекул; в этом случае число членов кольца должно быть кратным четырем. Образование шестичленного кольца для веществ этого типа констатировано как общее правило; четырехчленные кольца как мало устойчивые могут, повидимому, образоваться при наличности особых заместителей в частице дивинила. Так, присутствие фенильной группы в бутадиене настолько нарушает правильности, наблюдаемые в скоростях полимеризации углеводородов этого типа, что для этого случая можно ожидать отклонений от обычного типа полимеризации. Образование свободных восьмичленных колец, которые в данном случае должны иметь две двойные связи, мало вероятно; такие системы очень неустойчивы. [10] Наконец, образование колец большим числом членов, кратным четырем, принимается некоторыми авторами в природном каучуке и полимерах углеводородов типа дивинила; к этому вопросу мне придется вернуться впоследствии.

Углеводороды типа диаллила на основании изложенных выше соображений могут образовать лишь четырехчленные кольца.

РОЛЬ ПРОЦЕССОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ФОРМ

Однако вышеприведенные соображения дают лишь намеки на те процессы, которые в действительности могут иметь место при полимеризации. Условия устойчивости отдельных форм в сущности совсем неизвестны; те немногие эмпирические правильности, которые имеются в нашем распоряжении, далеко недостаточны для суждения о том, какой путь изберут частицы вещества для образования полимерной формы. Простой в сущности процесс полимеризации может осложниться теми изменениями, которые испытывает мономерная частица в период, предшествующий полимеризации, и теми, которые происходят в полимерной частице после ее образования. Я имею в виду явления изомеризации, так широко распространенные в области непредельных соединений. С этим фактором необходимо считаться особенно в тех случаях, где по тем

или иным соображениям приходится вести полимеризацию при повышенных температурах. Углеводороды ряда аллена сравнительно легко изомеризуются в производные дивинила; оба ряда имеют свой собственный тип полимеризации; в результате, исходя из чистого вещества, получаем пеструю смесь веществ, образовавшихся путем различных процессов. Производные диаллила, повидимому, не имеют особого типа полимеризации, но все же полимеризуются, изомеризуясь предварительно в углеводороды ряда дивинила.

Обширные исследования А. Е. Фаворского и его учеников в области изомеризации дают богатый материал для обсуждения роли этого фактора, что значительно облегчает как построение теоретических предпосылок, так и экспериментальное их выполнение.

О ТИПАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ [11]

Изложенными выше обстоятельствами объясняется то, что типов полимеризации, вообще говоря, немного, — гораздо меньше, чем типов веществ, способных полимеризоваться. Ограничиваясь лишь областью углеводородов, можно наметить следующие типы.

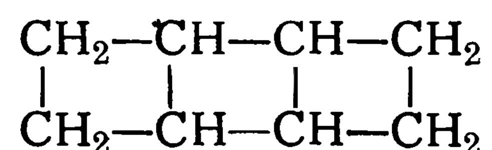
1) Тип стирола. Свойствен этиленовым углеводородам при несимметрическом замещении атомов водорода определенными группами (фенилом). Ведет к образованию полимеров большого частичного веса, строение которых не установлено с достоверностью.

2) Тип стильбена. По этому типу полимеризуются производные этилена при симметрическом замещении атомов водорода особыми группами (фенил). Так как димер стильбена легко диссоциирует и обнаруживает свойства насыщенных соединений, в нем надо принять присутствие четырехчленного кольца; сюда надо отнести инден и, может быть, циклобутадиен; последний, однако, мог бы полимеризоваться и по типу производных дивинила.

3) Тип ацетилена. Ведет к образованию производных бензола.

4) Тип аллена. Ведет к образованию производных циклобутана.

5) Тип дивинила. Образует производные циклогексана и полимеры, строение которых не установлено с достоверностью. Если приписываемая углеводороду Дебнера[1] структура



подтвердится, он должен явиться представителем другого типа, по которому, в исключительных, правда, условиях, совершается полимеризация производных дивинила.

О типе полимеризации циклооктадиена-1,5 высказываться рано; он слишком мало изучен.

Возможно слияние первых двух типов в один, если будет доказана способность стильбена [[12]] образовать полимер, а стирола — димера замкнутой формы. Наконец, родство между полимерами типа стирола и дивинила, на которое указывает Остромысленский,[2] может повести к сближению этих двух типов. Этими пятью типами исчерпывается большинство [[13]] известных случаев полимеризации углеводородов.

Что касается непредельных соединений, содержащих галоид, кислород, азот, серу, то случаи полимеризации, наблюдавшиеся среди этих соединений, в большей части могут быть отнесены к тем же типам: бромистый винил и ряд акриловой кислоты — к типу стирола, кетены и ряд изоциановой кислоты — к типу аллена, ацуметилены [[14]] — к типу дивинила, коричная кислота — к типу стильбена. Но некоторые классы придется, повидимому, выделить в особые типы, напр., тип диальдегидов или кетоальдегидов, диазосоединений. [[15]]

О РОЛИ ДИССОЦИАЦИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ФОРМ

Большое теоретическое и практическое значение имеет вопрос о диссоциации полимерных форм. Так как большинство продуктов полимеризации характеризуется присутствием цикла атомов, то, естественно, вопрос сводится к разрешению задачи о стой-

[1] B., **40**, 146 (*1907*).

[2] ЖРХО, **44**, 204 (*1912*).

кости кольчатых систем. Хотя вопрос этот многократно служил предметом теоретического и экспериментального исследования, однако достигнутые результаты носят отрывочный и чисто качественный характер. Теория натяжения Байера разрешает лишь одну часть задачи — влияние числа членов на стойкость цикла; роль заместителей до сих пор, несмотря на массу затраченного труда, не выяснена; [16] можно принять с оговорками, что увеличение числа заместителей повышает стойкость кольца; о влиянии ненасыщенности на прочность системы ничего определенного неизвестно. Между тем, в области полимеризации эти обстоятельства имеют большое значение.

Иногда образующаяся при полимеризации форма оказывается нестойкой, легко диссоциирует; в таком случае она может совершенно исчезнуть, если вещество имеет возможность (путем, напр., изомеризации) перейти к другому типу образования полимерной формы и если новая форма оказывается более стойкой (такой случай имеет место при полимеризации аллена). [17] Циклопентадиен также представляет [18] случай, когда образующаяся вначале димерная форма, переходя через мономер, нацело [19] превращается в полимерную форму. [20]

По моим наблюдениям, полимеры, образованные соединением циклических мономерных форм, особенно легко диссоциируют: кроме димера циклопентадиена, легкостью диссоциации отличается димер диметилен-1,2-циклобутана, полученного мною полимеризацией аллена.

ЗАДАЧА И ОБЪЕМ ПРЕДЛАГАЕМОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Большинство непредельных органических соединений может быть заполимеризовано лишь при помощи энергично действующих агентов, так сказать, насильно. Неизбежным последствием этого должно быть затемнение основного процесса вторичными процессами разложения, изомеризации, новой полимеризации и т. д. Поэтому особенную теоретическую ценность должны представлять те процессы полимеризации, которые протекают самопроизвольно при невысоких температурах, когда исследователь может иметь

в руках в неизмененном виде те формы, в которые складываются молекулы и совокупность которых рисует картину процесса. Этими соображениями определяется задача настоящего исследования: изучение процессов полимеризации, протекающих самопроизвольно. Объем исследования ограничен изучением лишь того класса соединений, в котором полимеризация не только совершается с чрезвычайной легкостью, но может быть признана характернейшим признаком. Это — класс двуэтиленовых углеводородов. Деление этого класса на отделы по относительному положению двойных связей вызвало естественное деление предлагаемого исследования на два отдела: полимеризацию производных аллена и полимеризацию производных дивинила. Третий отдел двуэтиленовых углеводородов — производные диаллила — затронут лишь отчасти. Представители остальных отделов или неизвестны (напр. пентадиен-1,4), [21] или мало изучены и мало доступны; о типе полимеризации этих отделов можно строить лишь догадки.

Глава II

ОЧЕРК ПОЛИМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ТИПА ДИВИНИЛА

ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Первый по времени получения представитель углеводородов ряда дивинила — изопрен — был выделен Виллиамсом из продуктов сухой перегонки каучука. Виллиамс[1] наблюдал способность этого углеводорода полимеризоваться и высказал предположение, что каучук и гуттаперча образуются полимеризацией изопрена. Эта мысль была лишь предвидением, которое получило подтверждение только в последние два-три года. Таким образом, с именем Виллиамса и с датой 1860 г. надо связать первый этап в исследовании полимеризации двуэтиленовых углеводородов.

Еще гораздо раньше, в 1835 г., Химли[2] из продуктов сухой перегонки каучука выделил вещество состава $C_{10}H_{16}$ с т. кип. 171.5°;

[1] J. Ch. Soc., 245 (*1860*); Perkin, C., (*1912*), II, 1210.
[2] Реф.: A., **27**, 40 (*1837*).

он назвал его каучином. Впоследствии Бушарда[1] получил тот же углеводород нагреванием изопрена в трубке до 280—290°. После нагревания, продолжавшегося 10 дней, была получена смесь веществ, из которой путем перегонки были выделены: 1) неизменившийся изопрен, 2) димер изопрена, 3) вышекипящие продукты (сесквитерпен), 4) некристаллизующийся полимер, который при 300° распадается на более летучие продукты.

Далее работами Бушарда и Валлаха[2] было доказано тождество каучина Химли и диизопрена Бушарда с дипентеном. Строение этого углеводорода было установлено Канонниковым,[3] Вагнером[4] и Перкиным.[5]

Кроме димера, Бушарда наблюдал образование полимера (при действии галоидоводородных кислот). Тильден[6], повторил опыты Бушарда; он наблюдал также образование полимера при действии хлористого нитрозила. Самопроизвольную полимеризацию изопрена при комнатной температуре впервые наблюдал, повидимому, Валлах[7] и затем Тильден[8] и Мокиевский,[9] причем Тильден заметил появление нерастворимой формы полимера.

Дальнейшие наблюдения над веществами, родственными изопрену, показали, что случай полимеризации, наблюдавшийся Бушарда, не единичен. Оказалось, что ближайший гомолог изопрена — диизопропенил — обладает такой же способностью. Указание на это свойство приведено уже у Мариуцы,[10] получившего этот углеводород впервые. Впоследствии Кутюрье[11] констатировал, что этот углеводород полимеризуется с необыкновенной легкостью

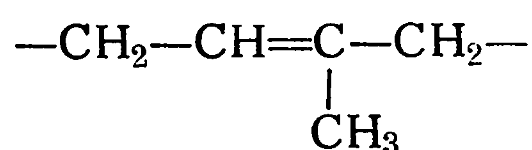
---

1 C. r., **80**, 1446 (*1875*); **89**, 1117 (*1879*); Bl., [2], **24**, 108 (*1875*).
2 A., **227**, 292 (*1885*).
3 J. pr., (2), **32**, 511 (*1885*). [22]
4 B., **27**, 1652 (*1894*).
5 J. Ch. Soc., **85**, 654 (*1904*). [23]
6 Ch. News, **46**, 120 (*1882*); C., 658 (*1882*).
7 A., **238**, 88 (*1887*).
8 Ch. News, **5**, 265 (*1892*).
9 ЖРХО, **30**, 895 (*1898*).
10 ЖРХО, **21**, 434 (*1889*).
11 Ann. Ch. phys., (6), **26**, 498 (*1892*).

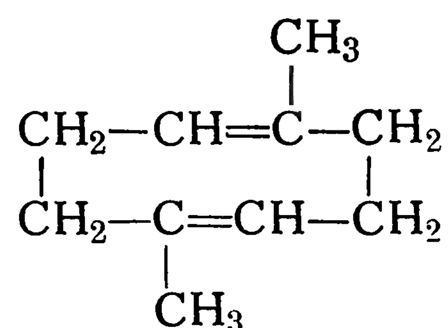
как при стоянии над хлористым кальцием, так и при нагревании. Особенный интерес вызвало наблюдение Кондакова[1] над превращением этого углеводорода в губчатую белую массу. Этот случай полимеризации Кондаков не без основания назвал „замечательным“. Образование димерной формы диизопропенила наблюдал Долецкий[2] (при действии уксусного ангидрида на пинакон). Беркенгейм[3] заполимеризовал пиперилен нагреванием до 250°.

Накопление наблюдений подобного рода в итоге создало представление о том, что способность полимеризоваться — свойство широко распространенное в области углеводородов ряда дивинила. Однако систематического изучения этого свойства сделано не было.

Чрезвычайно важным моментом в развитии представлений о полимеризации углеводородов этого ряда было применение озона к изучению природы естественного каучука. Исследуя действие этого реагента, Гарриес[4] показал, что каучук представляет тело, образованное соединением групп



и он придал звену каучука строение циклооктадиена:



принимая, что такие кольца соединены между собою непрочно и что связь эта нарушается при действии озона.

Приведенными данными в общих чертах исчерпывается содержание работ, имеющих непосредственное отношение к моим исследованиям и сделанным раньше. Подробное, хотя и несколько односторонне освещенное изложение вопроса о полимеризации

---

1 Уч. зап. Юрьевск. унив., № 2 (*1902*); J. pr., [2], **64**, 109 (*1901*).

2 ЖРХО, **35**, 532 (*1903*).

3 ЖРХО, **27**, 183 (*1895*).

4 B., **37**, 2708 (*1904*); **38**, 1195 (*1905*). [24]

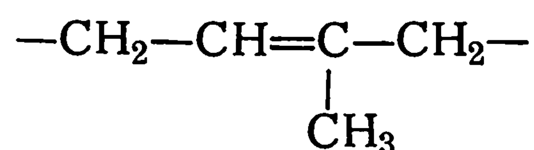
углеводородов ряда дивинила можно найти в монографии И. Л. Кондакова „Синтетический каучук, его гомологи и аналоги“ (Юрьев, 1912).

Итак, было установлено:

1) многие представители ряда дивинила способны полимеризоваться;

2) изопрен и диизопропенил полимеризуются с образованием димерных и полимерных форм;

3) природный каучук имеет в своем составе группу:



Ввиду того значения, какое приобрели явления полимеризации в деле получения искусственных каучуков, за последние 2—3 года интерес к этой области вырос с необыкновенной быстротой. Количество опубликованных исследований, однако, значительно меньше числа взятых патентов.

Мои личные исследования в этой области были начаты во второй половине 1908 г.

Первая публикация была сделана в протоколе заседаний Отделения химии Русского физико-химического общества 3 декабря 1909 г. [25] Из сопоставления этой даты с датами некоторых патентов, взятых на получение искусственных каучуков, следует, что та же область исследовалась одновременно и другими лицами. Соответствующие ссылки я буду делать попутно при изложении имеющегося в моем распоряжении материала.

СКЛОННОСТЬ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ — ОБЩЕЕ СВОЙСТВО УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА ДИВИНИЛА

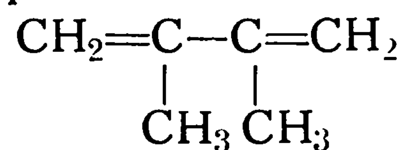
Способность полимеризоваться — общее свойство углеводородов, имеющих сопряженную систему двойных связей. Это правило, повидимому, не имеет исключений. То обстоятельство, что у некоторых представителей этого класса соединений способность полимеризоваться не наблюдалась, получает весьма простое объяс-

нение в том, что скорость, с которой она протекает, в высокой степени зависит от характера и положения замещающих групп. Для некоторых она весьма мала даже при 200°. В большинстве случаев способность полимеризоваться регистрировалась лишь тогда, когда она прямо бросалась в глаза и не заметить ее было невозможно. Из бывших в моих руках шестнадцати представителей этого класса не было ни одного, который бы не заполимеризовался при достаточно продолжительном нагревании. Эта способность известна не только для углеводородов, — она весьма распространена и в других классах соединений с сопряженной системой двойных связей.

Ниже я привожу перечень углеводородов этого класса, для которых способность полимеризоваться констатирована. Возможно, что некоторые литературные указания ускользнули от моего внимания.

Название	Наблюдатель
Жирный ряд	
1) Дивинил. $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	Химики фабрики в Эльберфельде: Ch. Z., 4 (R), (*1911*). Лебедев: ЖРХО, **42**, 726 (*1910*); **43**, 1124 (*1911*).
2) Изопрен. $CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$	Виллиамс, Бушарда, Тильден, Валлах (лит. ссылки см. на стр. 18, 19). Кондаков: Уч. зап. Юрьевск. унив., № 2 (*1902*). Гарриес: B., **35**, 3256 (*1902*). Лебедев: ЖРХО, **42**, 949 (*1910*).
3) Пиперилен. $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$	Беркенгейм: ЖРХО, **27**, [2], 183 (*1895*). Тиле: A., 319, 226 (*1901*). Химики [фабрики] в Эльберфельде: Ch. Z., 380 (*1911*). Лебедев (наст. исслед.). [26]
4) Циклопентадиен. $CH_2<\begin{matrix}CH{=}CH\\ \vert \\ CH{=}CH\end{matrix}$	Ставели и Роско: A., **232**, 348 (*1886*). Этар, Ламберт: C. r., **112**, 945 (1891). Кремер и Спилькер: B., **29**, 553 (*1896*). Штоббе: A., **391**, 151 (*1912*). Лебедев (наст. исслед.).

5) Диизопропенил.

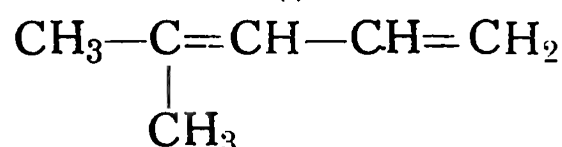


Мариуца, Кутюрье, Кондаков (лит. ссылки см. на стр. 19, 20).
Лебедев: ЖРХО, **42**, 949 (*1910*).
Гарриес: A., **383**, 157 (*1911*).
Лебедев (наст. исслед.).

6) Гексадиен. 2. 4.

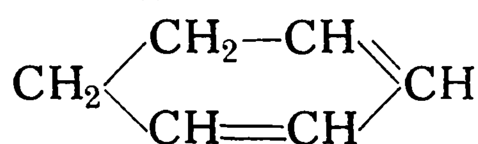


7) Метил. 2. пентадиен. 2. 4.

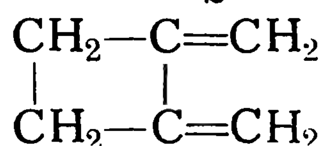


Зайцев: ЖРХО, **10**, 365 (*1878*). При действии разведенной H_2SO_4 получил терпенный углеводород.
Химики фабрики в Эльберфельде.
Божовский (частн. сообщ.).
Лебедев (наст. исслед.).

8) Циклогексадиен. 1. 3.

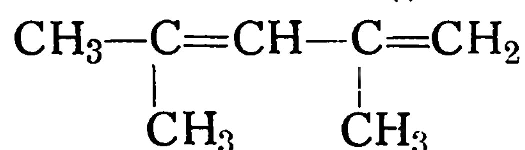


9) Диметилен. 1. 2. циклогексан.



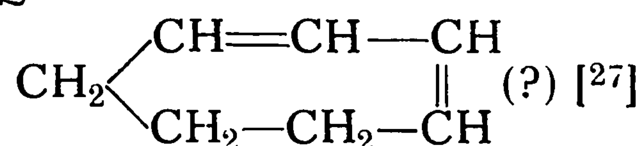
Лебедев (наст. исслед.).

10) Диметил. 2. 4. пентадиен. 2. 4.



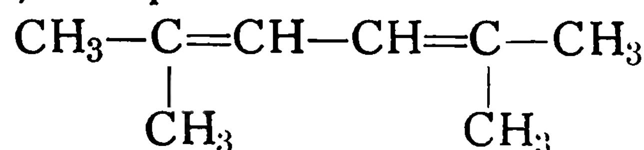
Гриньяр указывает на полимеризацию в присутствии серной кислоты (80%): Ann. Ch. phys., [7] **24**, 477 (*1901*).

11) Циклогептадиен.



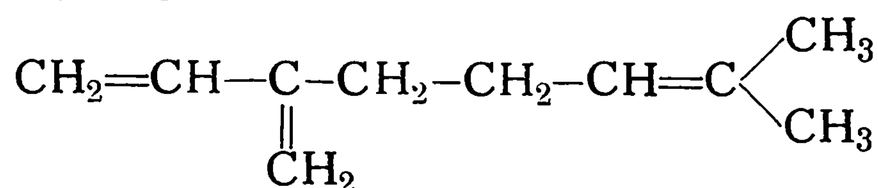
Марковников: ЖРХО, **27**, 289 (*1895*).
Вильштеттер: A., **317**, 221 (*1901*).

12) Диизокротил.

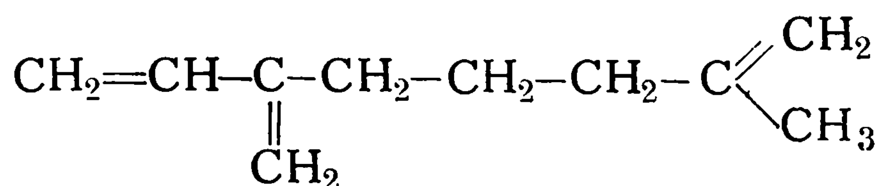


Пржибытек: ЖРХО, **20**, 508 (*1888*).
Фаворский (частн. сообщ.).

13) Мирцен.

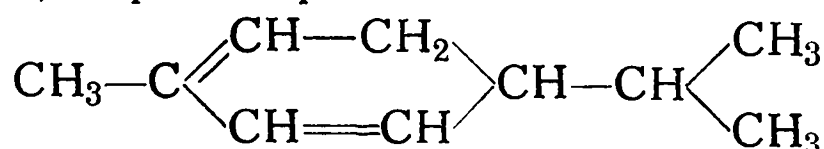


или



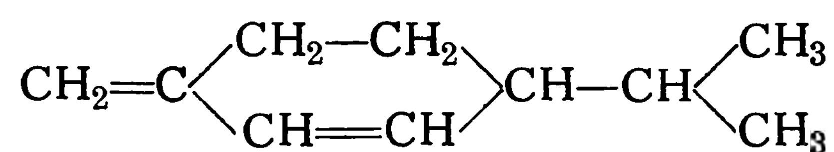
Лебедев (наст. исслед.).
Гарриес: B., **35**, 3264 (*1902*).
Лебедев (наст. исслед.).

14) *п*-феллаидрен.

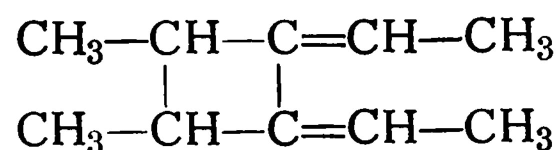


или

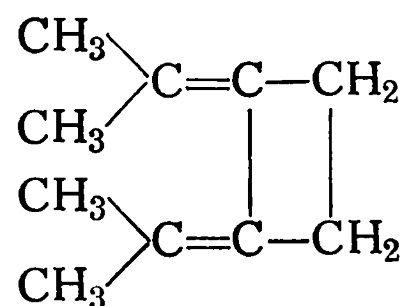
Песчи: G., **16**, 225; B., **19**, Ref. 874 (*1886*).



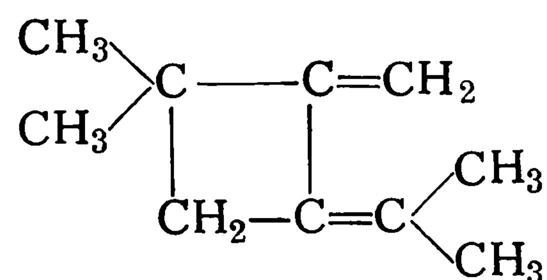
15) Диэтилиден. 1. 2. диметил. 3. 4. циклобутан. — Лебедев (наст. исслед.).



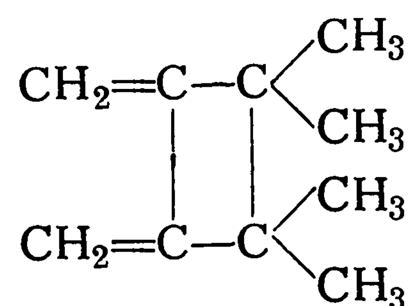
16) Диизопропилиден. 1. 2. циклобутан. — Лебедев (наст. исслед.).



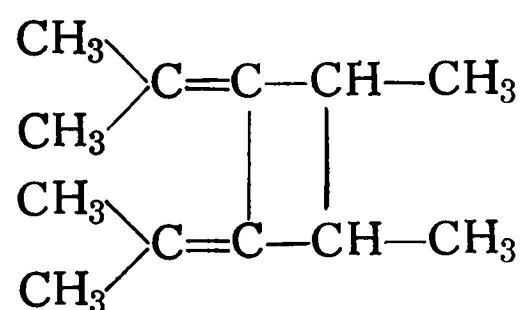
17) Метилен 1. изопропилиден. 2. диметил. 4. 4. циклобутан. — Лебедев (наст. исслед.).



18) Диметилен. 1. 2. тетраметил. 3. 3. 4. 4. циклобутан. — Лебедев (наст. исслед.).



19) Диизопропилиден. 1. 2. диметил. 3. 4. циклобутан. — Лебедев (наст. исслед.).

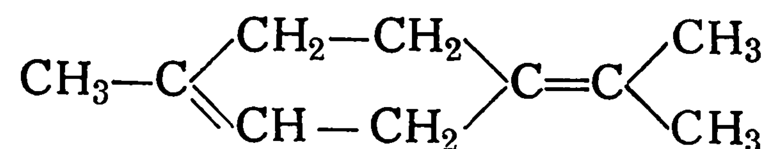


Ароматический ряд

20) Фенил. 1. бутадиен 1. 3. $C_6H_5—CH=CH—CH=CH_2$ — Клагес: B., **35**, 2649 (*1902*). Рибер: B., **37**, 2272 (*1904*). Лебедев (наст. исслед.).

21) Фенил. 1. метил. 3. бутадиен 1. 3. $C_6H_5—CH=CH—C(CH_3)=CH_2$ — Гриньяр: Ann. Ch. phys., [7], **24**, 486 (*1901*). Клагес: B., **35**, 2649 (*1901*). Z. anorg. Ch., **24**, 1506 (*1911*).

Любопытен случай полимеризации терпинолена. По наблюдениям Байера[1], при нагревании в продолжение нескольких минут до т. кип. (183—185°) он превращается в тягучую жидкость. Ему придают структуру:



т. е. в нем нет сопряженной системы. Так как вообще группировка



неустойчива, что видно из неудач, которые сопровождали получение неизвестного до сих пор углеводорода

$$CH_2=CH—CH_2—CH=CH_2,$$

и легко переходит в сопряженную систему, то подобный же переход весьма вероятен и в этом случае. В какую сторону направится процесс изомеризации, сказать пока невозможно. Этот факт не единичен.

Подобные случаи несомненно умножатся, так как тенденция к переходу в сопряженную систему ясно выражена у соединений других типов (исследования А. Е. Фаворского и его учеников).

РОЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ В ОБРАЗОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ФОРМ

Наступление полимеризации сопровождается некоторыми внешними признаками: значительным сокращением объема и загустеванием жидкости; в тех случаях, когда полимерная форма нерастворима в мономере или других продуктах полимеризации, она выде-

[1] B., **27**, 448 (*1894*).

ляется в форме порошка, губчатой массы или желатина; иногда жидкость нацело застывает в прозрачное стекловидное тело. Скорость этого процесса, иногда чрезвычайно медленного при комнатной температуре, очень сильно растет с повышением температуры. Полимеризация может быть закончена при различных температурах, но, как будет показано ниже, температура имеет существенное влияние на характер получающегося продукта.

Каталитические влияния заметно отражаются на скорости процесса. Образцы углеводорода (напр. диизопропенила), полученные в разное время или хранившиеся в неодинаковых условиях, но аналитически одинаково чистые, при определении скорости полимеризации обнаруживают отклонения, превосходящие погрешности опыта; характер продуктов полимеризации также заметно меняется от этих влияний. Так, диизопропенил при полимеризации различных в вышеупомянутом смысле образцов не обнаруживает того постоянства отношения количеств, возникающих при полимеризации димерной и полимерной форм, которое характерно для „однородного“ образца. Повидимому, каталитическое воздействие надо отнести на счет тех продуктов окисления, присутствие которых неизбежно при той жадности, с которой углеводороды этого класса поглощают кислород воздуха. [[28]]

Другой агент, весьма сильно влияющий на скорость и характер полимеризации, это — свет. Для устранения влияния этого агента я полимеризацию всегда вел в абсолютной темноте. Для нагревания мне служил термостат, наполненный вискозином или цилиндровым маслом. Температура держалась с точностью ±0.1.

Исследуя процесс полимеризации при различных температурах, я заметил, что продукт полимеризации, проведенной при более низкой температуре, всегда более вязок. Сопоставляя этот факт с некоторыми литературными данными, легко было притти к заключению, что температура не только влияет на скорость процесса, но и на состав продуктов полимеризации. В самом деле, при самопроизвольной полимеризации изопрена всегда наблюдалось образование полимера (Валлах, Тильден), тогда как при нагревании до 280—300° получился дипентен и некоторые другие продукты (Бушарда и др.).

Рядом опытов я убедился, что полимеризация изопрена и диизопропенила идет при всяких температурах, даже ниже 0°. Образец диизопропенила, простоявший зиму на морозе, обнаружил присутствие полимера. Однако для удобства изучения я пользовался температурами от 100 до 150°. Температуры ниже 100° неудобны, так как в этом случае процесс для большинства углеводородов течет слишком медленно. Температур выше 150° я также избегал из боязни вызвать процессы изомеризации, которые затемнили бы основной процесс. Что действительно при высоких температурах подобные вторичные явления имеют место, видно с особенной ясностью на полимеризации углеводородов ряда аллена.

Зависимость состава сырого полимера от температуры я исследовал на двух образцах — изопрене и диизопрениле; при выборе мною руководили соображения доступности материала и желание иметь ряд данных для симметрично построенного углеводорода (диизопропенил) и несимметричного (изопрен). Последнее соображение имело для меня особенную важность.

Подробное описание метода определения составных частей сырого полимера и поправок я оставляю до главы „О скоростях полимеризации“; здесь опишу его в двух словах. Перегнанный над металлическим натрием углеводород тотчас запаивался в ряд трубок, которые помещались в термостаты с температурами 100 и 150°. Через определенные промежутки времени трубки вынимались; содержимое переносилось в тарированный баллон и взвешивалось. Мономер перегонялся в атмосфере водорода при атмосферном давлении. Образующаяся при полимеризации димерная форма отгонялась при давлении в 8—15 мм до постоянного веса остатка. Мономер, димер и оставшийся в баллоне полимер взвешивались.

В нижеследующих таблицах [табл. 1, 2, 3] сведены полученные данные. Сумма количеств димера и полимера принята за 100.

Для температуры 150° во всех случаях, кроме первого, процесс практически закончился. Для температуры 100° при нагревании в продолжение 9 суток осталось незаполимеризованным около 40% изопрена, при нагревании в продолжение 40 суток осталось незаполимеризованным около 5%. В табл. 2 сумма количеств димера и

Таблица 1

Изопрен

Время нагревания (в сутках)	Количество образовавшегося полимера	
	при 150°	при 100°
7	9.4 %	—
9	—	17.5 %
10	10	—
11	10	—
16	9	—
40	—	16
60	10.5	—
Среднее . . .	9.8 %	16.7 %

Таблица 2

Диизопропенил

Время нагревания (в сутках)	Количество образовавшегося полимера		
	при 150°	при 100°	при 50°
5	22 %	—	—
54	24	—	—
60	—	38%	—
90	—	—	100%
Среднее . . .	23 %	38 %	100 %

полимера также принята за 100%. При 50° нагревание производилось на свету.

Это были первые по времени серии опытов полимеризации изопрена и диизопропенила; количества составных частей определялись без введения необходимых поправок. Весьма тщательно была произведена следующая серия опытов полимеризации диизопропенила. Свежеперегнанный над натрием в атмосфере азота углеводород был запаян в трубки, из которых воздух был вытеснен азотом. В каждую трубку вводилось около 10 г вещества.

Таблица 3

Диизопренил

$t^{\circ} = 150^{\circ}$

Время нагревания (в часах)	Количество заполимеризовавшегося вещества (в %)	Количество димера (в %)	Количество полимера (в %)	Относительное количество (в %) полимера (сумма димера и полимера принята за 100)
15.5	38.4	32.1	6.3	16.4
15.5	41.0	34.2	6.8	16.6
36.5	59.4	49.3	10.1	17.0
36.5	61.0	51.3	9.7	15.9
60.0	71.8	60.0	11.8	16.4
60.0	75.4	63.2	12.2	16.2
133.0	87.2	72.4	14.8	16.9
264.0	95.6	80.4	15.2	15.9
			Среднее . .	16.4

Анализируя данные табл. 1, 2 и 3, приходим к следующим выводам:

1) Температура играет весьма важную роль при образовании полимерной и димерной форм. Относительные количества димерной и полимерной форм зависят от температуры нагревания. С повышением температуры количество димера растет, а полимера — уменьшается (табл. 1 и 2). Так, для изопрена при повышении температуры от 100 до 150° относительное количество полимера падает от 16.7 до 9.8% (табл. 1), а для диизопренила — от 38 до 23% (табл. 2), т. е. в обоих случаях относительное количество полимера уменьшилось в 1.7 раза.

2) Рассмотрение всех трех таблиц, в особенности табл. 3, обнаруживает любопытный факт, что при постоянной температуре относительные количества димера и полимера остаются постоянными во все время процесса.[29]

3) Реакция полимеризации чувствительна к каталитическим воздействиям. Так, при удалении кислорода воздуха из трубок относительные количества полимера, оставаясь постоянными в пределах каждой серии опытов, падают с 23 до 16.4% (табл. 2 и 3). Этот факт находится в полном соответствии с наблюдениями Бушарда,[1] Тильдена,[2] Гарриеса.[3] Бушарда получил полимер в присутствии галоидоводородных кислот, Тильден — хлористого нитрозила, Гарриес — уксусной кислоты и металлического натрия. Количественного значения эти наблюдения не имеют; они указывают лишь на значительное увеличение скорости образования полимера в присутствии некоторых веществ.

Мои наблюдения показали, что симметрично построенные углеводороды этого типа образуют при полимеризации один единственный димер; таковы дивинил и диизопропенил. Несимметричный представитель этого ряда, изопрен, образует два димера, из которых один, дипентен, известен со времени Бушарда, другой выделен и исследован впервые мною. Роль температуры в образовании димерной и полимерной форм позволила думать, что температура будет иметь влияние на образование двух димерных форм изопрена. Действительно, относительные количества димерных форм изменяются с температурой, однако не в такой степени, как для системы *димер—полимер*.

Две трубки с изопреном были нагреты при различных температурах — 113 и 150°. Мономер отогнан при атмосферном давлении, димер — при 10 мм. После окончания перегонки насос выключался и в разреженное пространство еще горячего баллона пропускался через капилляр азот. Таким способом удавалось вытеснить пар, наполняющий баллон, и перегнать димеры сполна. Смесь димеров с теми же предосторожностями еще раз перегонялась над металлическим натрием, затем определялся показатель преломления смеси. Зная его и показатели преломления компонентов, можно определить состав смеси.

[1] См. стр. 19.
[2] См. стр. 19.
[3] А., **383**, 186 и след. (*1911*).

Опыт полимеризации при 113°

Нагревание 45 часов, заполимеризовалось 50% углеводорода; показатель преломления смеси димеров $n_D^{20.0} = 1.47223$

Опыт полимеризации при 150°

Нагревание 5 часов, заполимеризовалось 53% углеводорода; показатель преломления смеси $n_D^{20.0} = 1.47242$

Для дипентена из изопрена $n_D^{20.0} = 1.47428$

Для второго, нижекипящего димера $n_D^{20.0} = 1.46381$

Из подсчета следует, что смесь димеров содержит:
при 113° — 19.6% низкокипящего димера
„ 150° — 17.8% „ „

Итак, с повышением температуры количество дипентена возрастает, низкокипящего димера — уменьшается.

О ДИМЕРЕ С ОТКРЫТОЙ ЦЕПЬЮ

Исследуя димеры из дивинила и диизопропенила, я нашел их однородными. Это с полной уверенностью можно утверждать относительно димера из диизопропенила. У меня в руках было несколько десятков граммов этого углеводорода; он весь кипит в пределах одного градуса; при получении производных (напр. двуокиси) я также неоднородности не обнаружил. И тому и другому углеводороду принадлежит несомненно циклическое строение. С изопреном дело осложняется тем обстоятельством, что он как несимметрично замещенный дивинил теоретически может образовать несколько димеров. Неоднородность димера изопрена впервые была подмечена Гарриесом.[1] Фракционируя сырой димер, полученный полимеризацией изопрена при 300°, он нашел, что углеводород содержит мало дипентена и много углеводорода с т. кип. 64—66° при 12 мм. Я также обнаружил неоднородность сырого димера, получающегося при нагревании изопрена в пределах от 100 до 150°.

[1] B., **35**, 3265 (*1902*). [30]

Предполагая из теоретических соображений, о которых буду говорить далее, что сырой димер состоит из смеси четырех циклических углеводородов, я подверг смесь тщательной фракционировке при 9 мм с колонной в 0.75 м высотой. Мне удалось [31] выделить лишь два углеводорода: один с т. кип. 43—44° при 9 мм, другой, составляющий $^4/_5$ смеси, — с т. кип. 58° при 9 мм. Последний представляет дипентен; низкокипящий углеводород также несомненно имеет циклическое строение. Эти опубликованные уже результаты моих исследований[1] вызвали сомнение Кондакова.

В своей монографии „Синтетический каучук" Кондаков неоднократно возвращается к этому вопросу (стр. 78, 101):

„Вряд ли может быть сомнение в том, что этот димер (из дивинила) образуется на счет одного из промежуточных углеводородов с открытой цепью и тремя двойными связями, как, например,

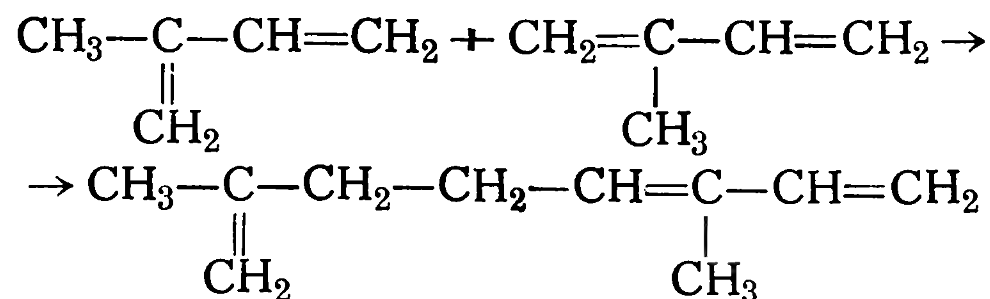


$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$" (стр. 101).

Подтверждение своего мнения Кондаков видит в цитированной выше работе Гарриеса и в той,[2] которая появилась после моего исследования. Во второй работе Гарриес, произведя перегонку сырого димера изопрена, нашел, что главная его масса кипит при 63—65° при 14 мм; это — масло своеобразного „stark an Myrcen erinnernden Geruch". [32]

Проба Валлаха с бромом и уксусной кислотой дала лишь мало дипентентетрабромида:

„Wenn man den Siedepunkt, den niedrigen Brechungindex und den eigentümlichen Geruch in Rücksicht zieht, so möchte man zu dem Resultat kommen, dass hier ein Körper $C_{10}H_{16}$ mit offener Kette vorliegt, der in folgender Weise aus 2 Molekülen Isopren entstanden sein könnte:



$$CH_3{-}\underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}{-}CH{=}CH_2 + CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}CH{=}CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3{-}\underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}CH{=}CH_2$$

[1] ЖРХО, **42**, 949 *(1910)*.

[2] A., **383**, 205 и 210 *(1911)*.

Mit Ozon wäre man vielleicht in der Lage, den Beweis hierfür zu erbringen“.

К сожалению, Гарриес не указывает, в каких условиях он вел полимеризацию во второй своей работе; о выделенном мною низкокипящем циклическом углеводороде Гарриес совершенно не упоминает. Принимая в расчет мнение Кондакова и Гарриеса, я принужден был считать вопрос открытым; однако, признавая его чрезвычайно важным для разъяснения типа полимеризации, я поставил ряд опытов, которыми, мне думается, вопрос освещается в достаточной мере.

Прежде всего я исследовал запах сырого димера изопрена, сравнивая его с запахом мирцена, и нашел, что если брать мирцен как образец для сравнения, то надо говорить не о сходстве, а о совершенном отличии его от запаха сырого димера. Это, впрочем, признак довольно субъективный. Гораздо объективнее дело разъясняется применением водной сернистой кислоты, как реагента на сопряженную связь. Этот реагент был предложен Баденской анилиновой фабрикой.[1] Димеры с открытой цепью, мирценоподобные, должны иметь сопряженную систему двойных связей и при взбалтывании с водной сернистой кислотой должны давать белый осадок. Испробовав этот реагент на мирцене, я нашел что через 1—2 минуты взбалтывания образуется обильный желатинозный осадок. Чувствительность этого реагента весьма высока; она была испытана следующим образом.

В ряд пробирок был налит слой сернистой кислоты; в первую прибавлен дипентен из изопрена, в остальные — тот же дипентен, к которому были прибавлены все убывающие количества мирцена:

№ пробирки		
I.	Дипентен	После взбалтывания через 10 минут зеркальная поверхность раздела двух слоев. То же через 2 суток.
II.	Дипентен и $1^{0}/_{0}$ мирцена . .	Оба слоя молочно-белого цвета. Через 10 минут на границе слоев обильный белый осадок. Через 2 суток слои просветлились; на границе слоев осадок в 1 мм толщиной.

1 С., *1911*, II, 316.

III.	Дипентен и 0.1% мирцена. .	Та же картина. Через 2 суток заметный слой осадка на границе слоев.
IV.	Дипентен и 0.01% мирцена. .	После взбалтывания муть в обоих слоях. Через 2 суток поверхность раздела покрыта налетом порошка; не зеркальная.

Итак, с помощью этого реагента можно открыть менее 0.01% мирцена. Исследуя этим способом все фракции, полученные при разгонке димера изопрена, а также димер из диизопропенила, я не обнаружил и следов мирценоподобного углеводорода. Поверхность раздела всегда оставалась зеркальной. Этим опытом в полной мере опровергается вывод Гарриеса. Его ссылка на температуру кипения, малый выход тетрабромида и низкий показатель преломления также мало убедительна.

В температурных ссылках Гарриеса есть какое-то несоответствие.

Так, в первой из цитированных статей он говорит, что им получено мало дипентена и много углеводорода с т. кип. 64—66° при 12 мм; эта температура на 2—3° выше температуры кипения дипентена; между тем, надо думать, что углеводород мирценоподобный кипел бы ниже дипентена. Вероятнее всего допустить, что вследствие высокой температуры нагревания (300°) часть дипентена изомеризовалась в терпинен, что и вызвало повышение температуры кипения.

Во второй из цитированных статей Гарриес для главной порции дает несколько иную температуру: 63—65° при 14 мм, что при 12 мм (первая статья) дало бы 60.5—62.5°. Эта температура совпадает с той, которую я получил для дипентена из изопрена — 58° при 9 мм. В одном случае Гарриес наибольшую фракцию считает не дипентеном, а иным углеводородом, в другом — дипентеном с большим содержанием мирценоподобного углеводорода.

Малый выход тетрабромида (кристаллического) по способу Валлаха [33] можно бы объяснить неоднородностью димера вообще, а не присутствием углеводорода с открытой цепью. В самом деле,

те два димера, которые я разделил фракционированной перегонкой по температурам кипения, отличаются на 14—15°; при такой незначительной разнице невозможно их разделить вполне.

Несомненно, низкокипящий димер содержит некоторое количество вышекипящего дипентена и наоборот. Присоединяя бромистый водород в уксуснокислом растворе к тому и к другому, я получал кристаллические дибромиды всегда с примесью жидких. Дибромиды, однажды кристаллизованные, плавятся в пределах нескольких градусов; только путем нескольких фракционированных кристаллизаций я получил хорошие точки плавления [34]: для дибромида дипентена 49° и для дибромида низкокипящего димера 34—35°. Тетрабромид дипентена тоже не плавится резко и только после тщательной очистки приобретает т. пл. 125°.

Вся сумма свойств низкокипящего димера указывает на то, что это — углеводород циклический: величина молекулярной рефракции, способность присоединять только две молекулы озона, два атома кислорода (двуокись), две молекулы водорода и столько же бромистого водорода. Низкий показатель преломления, на который ссылается Гарриес, нисколько не говорит за присутствие углеводорода с открытой цепью. Так, по моим определениям показатели преломления имеют следующие величины:

Высококипящий димер (дипентен)	$n_D^{20.0} = 1.47428$ [35]
Мирцен [36]	$n_D^{20.0} = 1.47065$
Низкокипящий димер	$n_D^{20.0} = 1.46381$ [37]

Показатель преломления низкокипящего димера изопрена значительно меньше такового для мирцена; следовательно, низкий показатель преломления, полученный Гарриесом, $n_D^{18} = 1.47408$ вероятнее всего вызван примесью (и не очень большой) низкокипящего циклического димера.

Приведенными выше соображениями, однако, не вполне устраняется мнение Кондакова, согласно которому углеводороды с открытой цепью могут являться лишь в промежуточной фазе. Можно было бы допустить, что эти димеры так непрочны, что за время

опыта переходят в циклические формы или вообще изменяются настолько быстро, что даже такой чувствительный реагент, как водная сернистая кислота, обнаружить их не может. Однако исследование полимеризации мирцена, которая, может быть, сопровождается изомеризацией в циклические углеводороды, показало, что этот процесс течет совсем не так быстро.

К дипентену из изопрена было прибавлено 1% мирцена. Смесь запаяна в трубки, которые помещены были в термостат при 150°. Через определенные промежутки времени трубки вынимались; содержимое взбалтывалось с водной сернистой кислотой.

№ трубки	Время нагревания (в сутках)	После взбалтывания с водной сернистой кислотой
1	1	Значительный белый осадок
2	4	Осадок меньше
3	10	Осадок заметно не уменьшился

При больших разбавлениях процесс полимеризации, и может быть изомеризации, течет с очень малой скоростью; реагент не обнаруживает значительной убыли мирцена даже через 10 суток.

Наконец, образование димера с открытой цепью непременно сопровождалось бы его полимеризацией. По моим исследованиям мирцен полимеризуется с образованием димера с т. кип. 183° при 10 мм; относительно изопрена это был бы тетрамер. Между тем, среди продуктов полимеризации изопрена тетрамера обнаружено не было.

Итак, опыт говорит за то, что при полимеризации чистых углеводородов без воздействия катализаторов димеры с открытой цепью не образуются. Отпадает, следовательно, и предположение Кондакова о роли их соединений в образовании полимерных форм.

ПРОЧНОСТЬ ДИМЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ ФОРМ

Для изучения механизма процесса полимеризации большое значение имеет вопрос о прочности образующихся при этом процессе димерных и полимерных форм. Этот вопрос, имеющий вообще громадное принципиальное значение, находится в зачаточной стадии

изучения. Встречающиеся в литературе указания случайны. Так, известно, что димер циклопентадиена легко диссоциирует; полимер фенил-1-метил-3-бутадиена-1,3, по указанию Гриньяра[1], „деполимеризуется при нагревании подобно стиролу“. Эти примеры можно было бы умножить и другими случаями диссоциации циклических и полимерных форм; их известно немало; я ограничусь лишь теми, которые имеют непосредственное отношение к теме настоящего исследования, т. е. двуэтиленовыми углеводородами. Дициклопентадиен, будучи нагрет в трубке градусов до 150, нацело [38] переходит в полимерную форму. [39] Так как диссоциация димера доказана, весьма естественно допустить, что в первую фазу процесса происходит распад димера и во вторую — переход мономера в полимерную форму. Непосредственная полимеризация димерной формы мало вероятна, так как димер не имеет сопряженной системы двойных связей; полимеризация подобных углеводородов происходит с большим трудом при температурах в 250—300°. Полученный мною [40] димер диметилен-1,2-циклобутана (см. далее полимеризацию аллена) весьма легко полимеризуется в тех же условиях, что и дициклопентадиен; и в этом случае надо допустить диссоциацию в промежуточной фазе.

Давно уже известно, что полимер изопрена — природный каучук под влиянием высокой температуры разлагается с образованием изопрена и дипентена. В последнее время Гарриес[2] разлагал природный и искусственный каучуки при давлениях, измеряемых долями миллиметра. Он получил мало изопрена; главную массу перегона представляли высококипящие масла. Начало разложения он заметил при 120—140°. Процессы разрушения каучука жаром ни в каком случае нельзя отнести к категории диссоциации. Весьма вероятно, что температура диссоциации лежит за пределами прочности продуктов диссоциации: образовавшись, они тотчас же изменяются. Гораздо ближе к понятию диссоциации процесс разрушения димерной формы изопрена — именно дипентена. Пропуская лимонен (ди-

---

[1] Ann. Ch. phys., [7], **24**, 486 (*1901*).
[2] A., **383**, 204 (*1911*).

пентен) через конструированную им „изопреновую лампу“, Гарриес[1] получил 30—50% изопрена, а Остромысленский,[2] разбавляя изопрен парами бензола, довел содержание изопрена до 80%. Остальная часть дипентена претерпевает глубокие изменения. По частному сообщению И. И. Остромысленского, полученный мною димер из дивинила при той же обработке дает хорошие выходы дивинила. Выгода применения изопреновой лампы заключается в том, что продукты диссоциации дипентена и подобных ему веществ возможно быстро выводятся из сферы действия высокой температуры, „закаляются“.

Итак, путем усовершенствования чисто технических приемов можно процессы категории „пирогенетических разложений“ переводить или, по крайней мере, приближать к категории диссоциации.

Сопоставляя случай диссоциации дициклопентадиена, с одной стороны, и дипентена — с другой, нельзя между ними найти принципиального различия. Это — явления одной и той же категории; разница обусловлена лишь температурой, при которой процесс протекает с достаточной для наблюдения скоростью.

С этой точки зрения констатированный мною факт постоянного отношения между димерной и полимерной формами и зависимости его от температуры мог бы получить весьма естественное объяснение в существовании равновесия между тремя компонентами: мономером, димером и полимером, причем мономер является в количествах исчезающе малых:



Однако такое заманчивое по своей простоте объяснение принять едва ли возможно. Дело в том, что, как показали наблюдения, и димер и полимер в условиях опыта (150°) вполне устойчивы.

1) Дипентен, полученный полимеризацией изопрена, чистый, перегнанный над металлическим натрием, был нагрет в запаянной трубке десять суток при температуре 180°. В струе водорода, под

---

1 A., **383**, 228 (*1911*).

2 Дневник II Менделеевского съезда, № 3 (*1911*).

уменьшенным давлением он перегнался весь до последней капли; по вытеснении паров из горячего еще прибора струей водорода остался сухой баллон. Итак, в условиях опыта димер изопрена не диссоциирует.

2) Губчатый полимер, полученный при комнатной температуре из диизопропенила, нагревался в трубке десять суток при 200°. Никаких изменений не произошло; осталась та же губчатая масса. Итак, в условиях опыта полимер диизопропенила не диссоциирует. [41]

Здесь бросается в глаза противоречие с опытом перегонки полимера изопрена Гарриеса. При температуре 200° он наблюдал разрушения полимера. Может быть причина различия полученных результатов заключается в том, что Гарриес нагревал полимер при 0.1—0.2 мм, а я — при давлении, несколько большем атмосферного.

3) Чистый изопрен нагревался двое суток при 100°. Изопрен, оставшийся незаполимеризованным, был отóгнан. Половина сырого полимера послужила для определения количества димера и полимера, вторая половина была запаяна в трубки и нагрета десять суток при 150°; затем в ней, как и в первой половине, было определено количество димера и полимера. В обоих случаях относительное количество полимера оказалось одинаковым — 16.5%. Это показывает, что установилось то отношение, которое соответствует температуре в 100°. Перемещения отношения в сторону образования большего количества димера, что отвечало бы состоянию равновесия при 150°, не произошло.

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ДИМЕРНОЙ И ПОЛИМЕРНОЙ ФОРМ

Суммируя все вышеизложенное, надо притти к выводу, что равновесия со всеми присущими ему признаками в системе *димер—мономер—полимер* нет. Это — система совсем особого рода. В ней надо видеть не выражение обратимого процесса между тремя компонентами, а необратимый в данных температурных условиях процесс, идущий одновременно по двум направлениям: в сторону образования димера и в сторону образования полимера. Каждый из этих

процессов протекает со своей скоростью; так как отношение скоростей при постоянной температуре — величина постоянная, то постоянными должны быть и отношения количеств димера и полимера. Этот результат и получен непосредственно из опыта.

Однако существование обратимых процессов образования димерных форм, с одной стороны (циклопентадиен), и полимерных — с другой (циклопентадиен, фенил-1-метил-3-бутадиен-1,3), позволяет надеяться, что получение равновесной системы



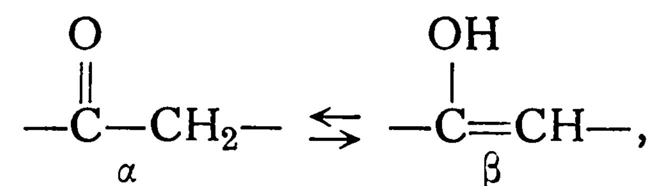
может быть осуществлено. Весьма вероятно, что такую систему представит именно циклопентадиен.[42] По моим наблюдениям полимерная форма этого углеводорода способна перегоняться без разложения при давлении 14 мм. Полимер, имеющий вначале консистенцию коровьего масла и со временем твердеющий, перегоняется, не плавясь, при температуре бани около 225°. Температура отходящего пара 155—160°. Часть перегона (мономер) конденсируется лишь в приемнике, охлаждаемом смесью твердого угольного ангидрида и ацетона, часть — в холодильнике, и тотчас же застывает в маслообразное тело. Это исследование не было закончено, когда появилась статья Штоббе[1] о полимеризации циклопентадиена; он показал, что полимер циклопентадиена при нагревании диссоциирует с образованием мономера.

Сравнение продуктов полимеризации циклопентадиена, с одной стороны, и дивинила изопрена и диизопропенила — с другой, показывает, что прочность ди- и полимерных форм зависит от строения мономера; она значительно меньше в том случае, когда сопряженная система так или иначе связана с кольцом. Ди- и полимерные формы углеводородов ряда дивинила, имеющих открытую цепь, в условиях опыта не диссоциируют. В момент образования они попадают в такую температурную обстановку, где скорость диссоциации близка к нулю. Они, так сказать, закаляются; обратимости практически нет. Однако аналогия с дициклопентадиеном, изменя-

[1] А., **391**, 151 (*1912*).

емость с температурой относительных количеств двух димеров (изопрен) и полимера приводят к необходимости допустить и в этих случаях равновесную систему, но отнести ее нужно к моменту, предшествующему образованию частицы.

Делая такой вывод, я опираюсь на следующие соображения. Изомерные превращения, вообще говоря, обратимы;[1] образование новой формы сопровождается перемещением какого-либо атома (чаще всего водорода) из сферы действия одного углеродного атома в сферу действия другого углеродного или кислородного атома. Изображая, например, взаимный переход кетонной и энольной форм в виде подвижного равновесия



мы фиксируем два конечных момента в борьбе между кислородным и углеродным атомами за обладание водородом. Относительное количество изомера α будет расти, если при изменении физических условий отношение сил свободного сродства у углерода и кислорода станет изменяться в сторону увеличения такового у углерода; относительное количество β будет нарастать в случае обратного изменения отношения сил свободного сродства. Другими словами, причину изомерных превращений можно искать в неодинаковом изменении величин сродства у различных атомов. С этой точки зрения новый изомер есть вещественный образ нового соотношения сил в частице, т. е. в основе всякой в е щ е с т в е н н о й изомерии лежит изомерия д и н а м и ч е с к а я. [43]

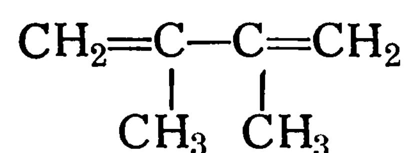
Однако изменение соотношения сил в непредельной частице под влиянием изменения внешних условий может и не сопровождаться вещественной изомеризацией. Возникновение нового „динамического“ изомера может получить внешнее выражение в изменении направления и скорости процессов присоединения и, в частности, полимеризации. При прочих равных условиях присоединение произойдет

---

[1] Ср.: А. Е. Ф а в о р с к и й. Явление равновесной изомерии. ЖРХО, **39**, 469 (*1907*).

преимущественно в точках частицы, где сила свободного сродства имеет наибольшую величину. Присоединение в точках с меньшей величиной сродства может иметь место, но в количествах подчиненных.

Опыт показывает, что изменение температуры изменяет отношение количеств изомеров, образующихся при присоединении. Так, по неопубликованным моим исследованиям, при низких температурах (около 0°) диизопропенил

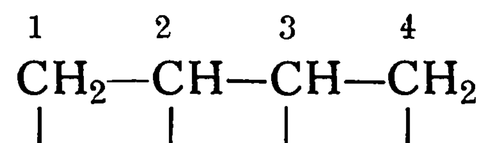


присоединяет два атома брома практически нацело в положение 1,4; при 80° в заметных количествах образуется второй изомер от присоединения брома в положение 1,2.

В смысле распределения сил диизопропенил при 0° и он же при 80° не тождественны: они „динамически" изомерны.

Явление полимеризации принадлежит той же категории, что и присоединение брома.

Дивинил



мог бы вступить в соединение при посредстве любого из четырех углеродных атомов. Однако имеющиеся в нашем распоряжении сведения об устойчивости непредельных соединений дают возможность ограничить эти возможности двумя условиями:

1) число утилизируемых на соединение свободных валентностей должно быть парным;

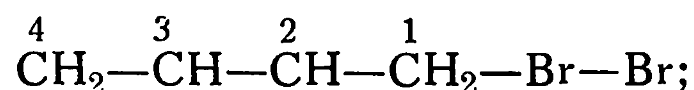
2) остающиеся свободными валентности должны иметь смежное положение, т. е. должны иметь возможность осуществить то состояние частицы, которое мы обозначаем термином „двойная связь". [1]

[1] Я не считаю своевременным проводить во всей последовательности современные воззрения на природу ненасыщенных соединений (Вернер, Чичибабин), считая их по существу рациональными и в высокой степени плодотворными. Поэтому я удерживаю термин „свободная валентность" в смысле некоторого, не имеющего постоянного значения количества сродства, способного связать

Присоединение может совершиться в точках 1,4 или 3,4, но не 2,4.

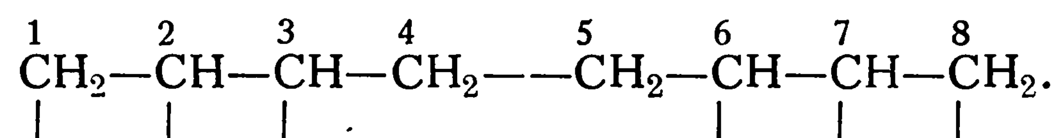
В высшей степени вероятно, [44] что соединение двух частиц происходит в две фазы: в первую фазу насыщаются свободные сродства лишь в одной точке каждой частицы; присоединение брома к дивинилу и диизопропенилу показало, что оно направляется к крайним углеродным атомам сопряженной системы; в этих точках, следовательно, величина сродства наибольшая; здесь должна возникнуть связь между частицами.

Штраус [1] изображает [46] первую фазу таким образом:



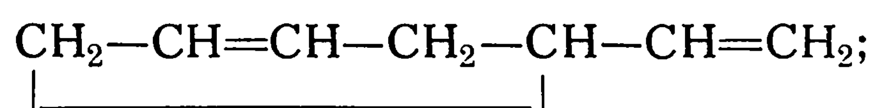
во вторую — один из атомов брома направляется к атомам 2 или 4.

При полимеризации в первую фазу образуется комплекс, общий димеру и полимеру:



Во вторую фазу участие в соединении могут принять атомы 1 и 6 (соединение по 3 и 8 тождественно с предыдущим вследствие симметричности комплекса) или 1 и 8. [47]

В первом случае образуется димер шестичленного цикла



во втором — или восьмичленный цикл, или, путем соединения нескольких комплексов, цепь из неизвестного числа звеньев, концы которой, может быть, сомкнуты в кольцо:



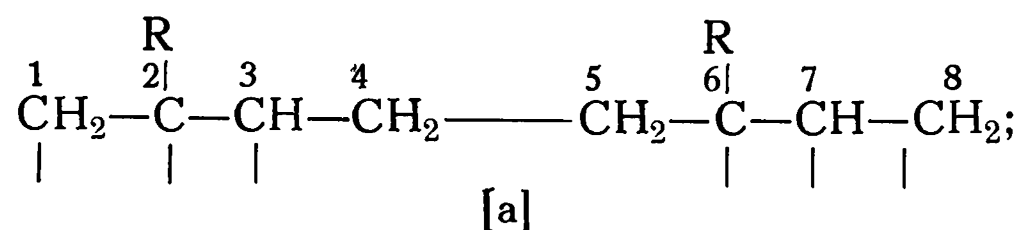
Применительно к несимметрично построенному углеводороду предложенная схема осложняется. Так, для изопрена можно предви-

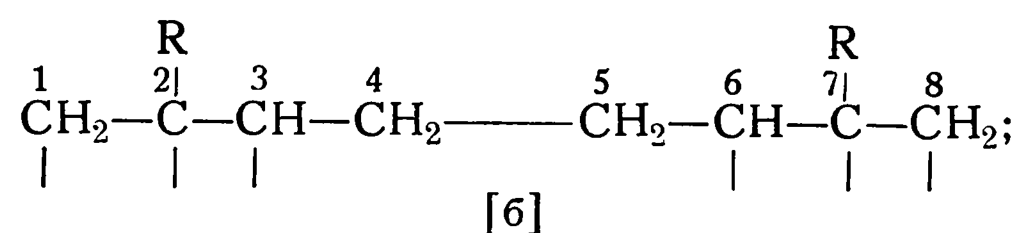
---

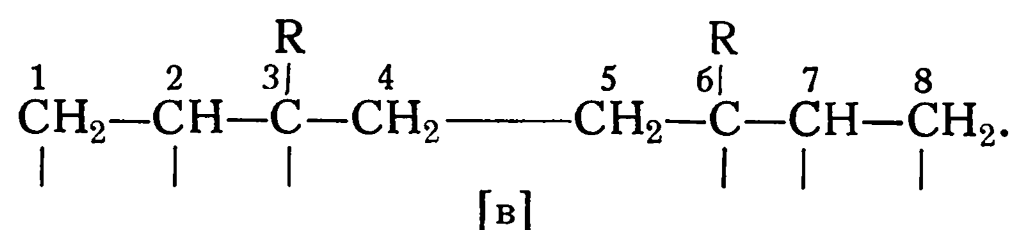
один атом или „одновалентную“ группу при реакциях присоединения; удерживаю также термин „двойная связь“ и ее графическое изображение для частицы, уже пришедшей в состояние равновесия. (Ср.: Чичибабин, ЖРХО, **43**, 1690 (*1911*)).

[1] B., **42**, 2866 (*1909*). [45]

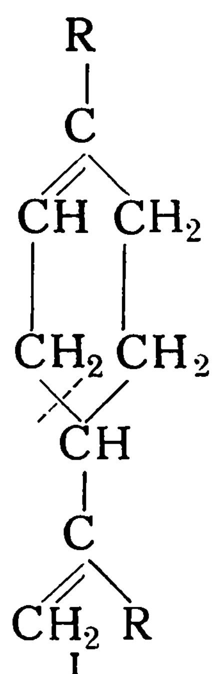
деть образование четырех димеров и двух полимеров. В первую фазу могут образоваться три разных парных комплекса:

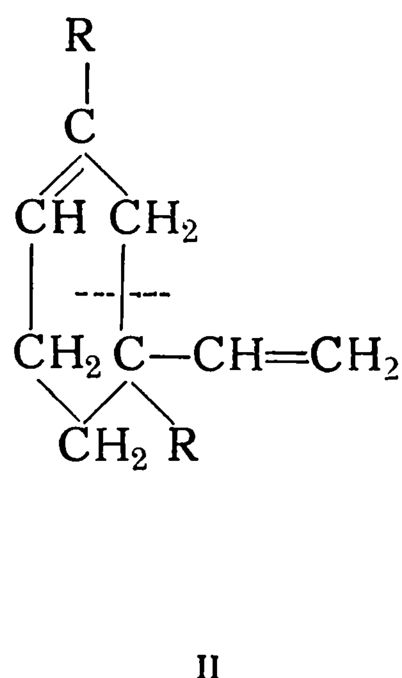

[а]

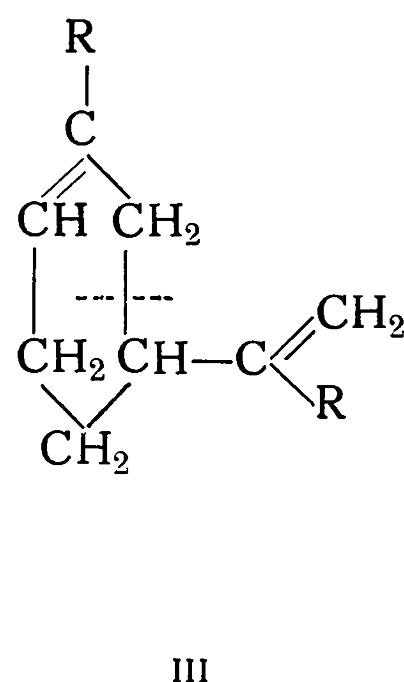

[б]

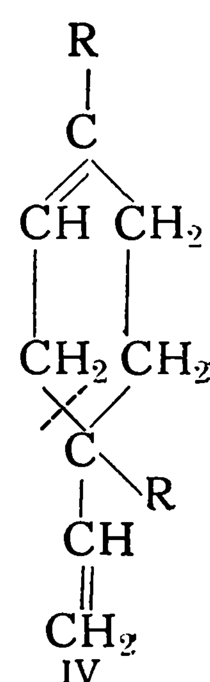

[в]

У первого комплекса положения 1,6 и 3,8 неравноценны; поэтому он дает начало двум димерам. Второй и третий как симметричные образуют по одному димеру. Полимеры второго и третьего комплекса будут тождественны. Получаются формы:

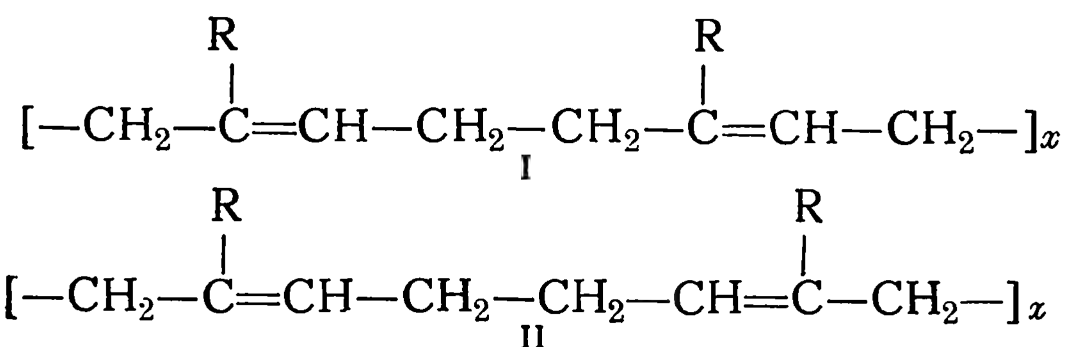

I


II


III


IV

Димеры



Полимеры

Нетрудно видеть, что димеры I и II генетически связаны с полимером I, тогда как димеры III и IV — с полимером II.

Желая экспериментально обследовать эту схему, я подверг тщательной перегонке смесь димеров, получающуюся при полимеризации изопрена, но обнаружил лишь два изомера. Вышекипящий имеет структуру I; это — дипентен. Второй, кипящий ниже, может иметь структуру II или IV. Однако одной перегонкой вопрос разрешен быть не может, так как дипентен и карвестрен, которому принадлежит структура III, кипят при одной и той же температуре; изомеры II и IV тоже должны иметь близкие температуры кипения. Выделенные мною две фракции могли бы быть неоднородны; высшая представляла бы неразделимую перегонкой смесь дипентена и карвестрена, низшая — смесь двух изомеров II и IV. Вопрос о присутствии карвестрена был разрешен пробой Валлаха с уксусным ангидридом и серной кислотой. Ни одна из полученных при перегонке фракций не дает синего окрашивания, характерного для карвестрена. Димер III отсутствует.

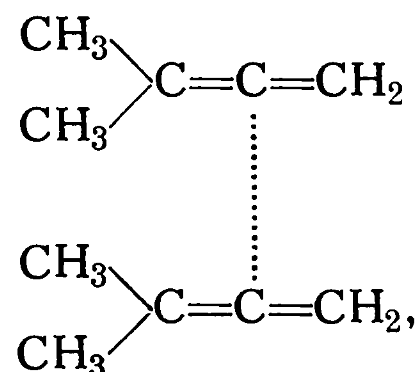
Второй путь, по которому я пошел для обследования схемы, было изучение строения полимера. Первый из теоретически возможных полимеров, построенный подобно природному каучуку, при обработке озоном должен дать левулиновый альдегид и его спутников (перекись и кислоту). Полимер II в тех же условиях дал бы ацетонилацетон и янтарный диальдегид. Обработав озоном около 30 г полимера, я обнаружил левулиновый альдегид; ацетонилацетона не оказалось. Второй изомерный полимер, следовательно, отсутствует; не могут образоваться и генетически с ним связанные димеры III и IV. Однако весьма вероятно, что необнаруженные изомеры также возникают, но в количествах настолько малых, что чувствительность применяемых реакций недостаточна для их обнаружения.

Итак, схема ограничивается полимером I и двумя генетически с ним связанными димерами I и II. Причина упрощения процесса лежит в том обстоятельстве, что при образовании в первую фазу парного комплекса выступают на сцену силы, сущности которых мы не знаем; эти силы ориентируют определенным образом частицы

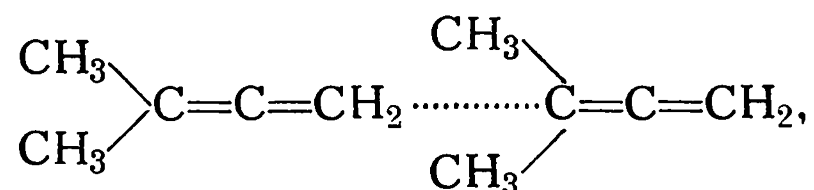
в пространстве. Несимметрично построенные частицы располагаются так, как это наблюдается при магнитах — одинаковыми концами в одну сторону:



Этот чрезвычайно любопытный факт указывает на полярность, ясно выраженную у несимметрично построенной частицы. На подобную ориентировку частиц обратил внимание Остромысленский;[1] он видит в этом факте стремление частиц принять такое относительное положение, при котором одинаковые заместители принимают наиболее отдаленное положение. Остромысленский обобщает этот факт и формулирует его как общее правило; однако правило Остромысленского должно быть ограничено. Исследования полимеризации несимметричного диметилаллена (см. далее) показали, что вопреки этому правилу две частицы ориентируются



а не



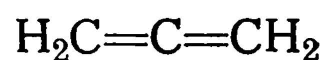
причем в смеси получающихся изомеров преобладает тот, у которого одинаковые заместители сближены.

Объясняется это, может быть, тем, что роль полярности, несомненно существующей, ограничивается стремлением частиц соединиться теми точками, в которых величина сродства наибольшая. Если вторая причина имеет доминирующее[18] значение, она, как

---

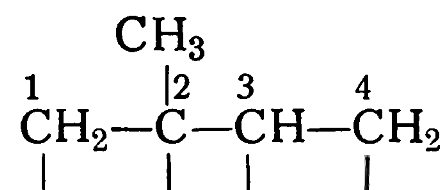
[1] ЖРХО, **44**, 208 и 235 (*1912*).

в алленах, направляет присоединение вопреки полярности. Это весьма понятно, так как у алленовой группы



сродство должно иметь у центрального атома наибольшее значение: этот атом двухвалентен, тогда как крайние — трехвалентны.

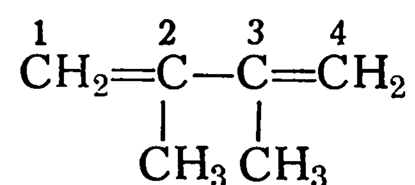
В сопряженной системе



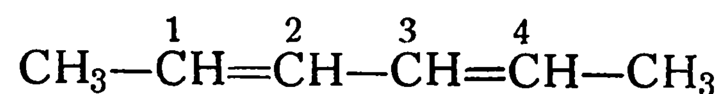
все атомы углерода трехвалентны. Согласно воззрениям Вернера наибольшее значение величина сродства имеет у атома 1; однако разница этой величины у атомов 1 и 4 настолько невелика, что направляющее значение приобретает полярность; образуется комплекс [a] (стр. 44), а не [в].

В случае симметрично построенной частицы эта причина отпадает. Скорость образования двойного комплекса, а следовательно, и скорость полимеризации, при прочих равных условиях, должна быть больше у того изомера, у которого сила сродства в точках 1 и 4 относительно больше.

Так, диизопропенил

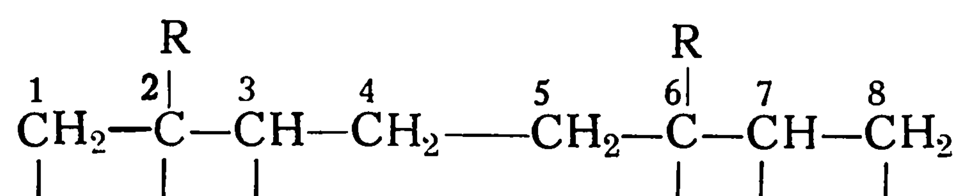


полимеризуется приблизительно вдвое скорее, чем гексадиен



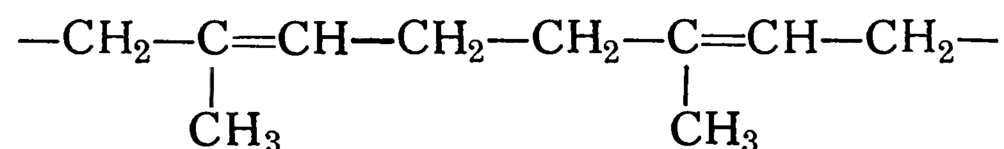
(см. далее главу о скоростях полимеризации).

Дальнейшая судьба парного комплекса (напр. изопрена)



зависит от соотношения внутренних сил и внешних условий. Опыт показывает, что при низких температурах функционируют сродства крайних атомов системы (1 и 8), — образуется лишь полимер; при повышении температуры относительное значение сродств (3 и 6) начинает увеличиваться, — появляются два димера, образованные взаимным насыщением сродств 3,8 (дипентен) и 1,6 (низкокипящий димер). Отношение количеств димеров с температурой изменяется. Это показывает, что отношение величин сродства в точках 3,8 и 1,6 не остается постоянным, а с повышением температуры изменяется в сторону возрастания этой величины у атомов 3,8 (количество дипентена относительно увеличивается).

Аналогия между присоединением брома и образованием циклических димерных форм проводится легко. Гораздо труднее осветить генезис полимерной формы. Это обусловлено прежде всего тем, что ни частичный вес, ни строение молекулы полимера с достоверностью неизвестны. Я показал,[1] что полимер изопрена построен так же, как природный каучук, т. е. составлен из одинаковых комплексов



и что подобным же образом построены полимеры дивинила и диизопропенила. Этот результат, подтвержденный Гарриесом,[2] в сущности является единственным вполне достоверным фактом, на котором можно базироваться при обсуждении механизма образования полимерной формы.

Рассмотрение [49] продуктов полимеризации, преимущественно изопрена, указало на генетическую связь димерной и полимерной форм, т. е. на то обстоятельство, что первая фаза для обеих форм одинакова. В дальнейшем пути образования обеих форм расходятся: для первой наступает замыкание кольца, для второй — дальнейшее осложнение частицы. Однако с этого момента процессы не стано-

[1] ЖРХО, **42**, 949 и 726 (*1910*); **43**, 1124 (*1911*).

[2] А., **383**, 157 (*1911*).

вятся независимыми, так как связаны общей первой фазой и свойствами двойного комплекса.

Исследование скоростей образования димера и полимера показало, что с температурой скорости обоих процессов растут, но не в одинаковой мере. При комнатной температуре скорость образования димерной формы для исследованных углеводородов близка к нулю; скорость образования полимера имеет некоторое небольшое значение. С повышением температуры скорость образования димера растет очень быстро по сравнению с таковой для полимера. При температуре около 90° обе скорости для диизопропенила имеют одинаковую величину. При 150° скорость образования димера приблизительно в 5 раз больше. При дальнейшем повышении температуры должен наступить момент, когда скорость второго процесса будет, несмотря на непрерывный рост, ничтожно мала в сравнении со скоростью первого; полимер практически образовываться не будет.

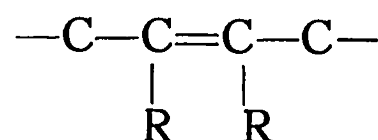
Скорости отдельных процессов, помимо других причин, должны быть пропорциональны величинам сродства у ненасыщенных атомов двойного комплекса. Чем больше оно у конечных атомов 1 и 8 в сравнении с атомами 3 и 6, тем больше образуется полимера. Изменение с температурой отношения величин сродств в сторону уменьшения у крайних атомов происходит в том же направлении, что и у сопряженной системы (присоединение брома). [50]

Приведенные в этом отделе соображения носят гипотетический характер; их цель — охватить с общей точки зрения явления, наблюдаемые при полимеризации и процессах присоединения. Выдвигая на первый план величину силы сродства, я делаю допущение, что другие причины, играющие роль в образовании частицы (напр. пространственные влияния), имеют подчиненное значение.

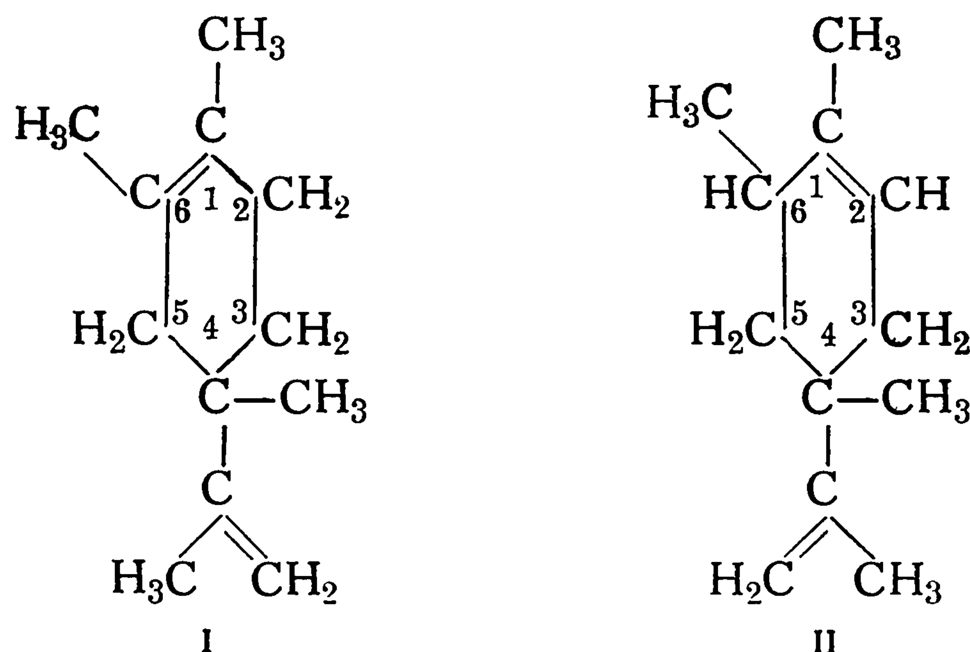
О СХЕМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ДИМЕРНОЙ И ПОЛИМЕРНОЙ ФОРМ

В основу предложенной мною схемы положены: давно известный факт получения дипентена полимеризацией изопрена (Бушарда), строение полученного и изученного мною димера дивинила, уста-

новленное мною строение димера диизопропенила, установленный впервые мною факт нахождения в полимерах дивинила, изопрена и диизопропенила звена со строением



(где R — водород или метил) и, наконец, общие свойства сопряженной системы двойных связей. Обоснованная таким образом схема недоразумений вызвать не может. Гарриес,[1] утверждая, что димеру дивинила я придал известное строение по аналогии с дипентеном, не прав. Что одной этой аналогии недостаточно, ясно из того, что димеру диизопропенила придавалось различное строение, а именно:



Вторая из приведенных формул предполагает перемещение водородного атома из положения 2 в положение 6.

Строение I этому углеводороду дал Долецкий;[2] оно соответствует действительности. Строение II, отличающееся от первого положением двойной связи, приписано было ему Кондаковым.[3] Ни Долецкий, ни Кондаков экспериментально своей формулы не подтвердили.

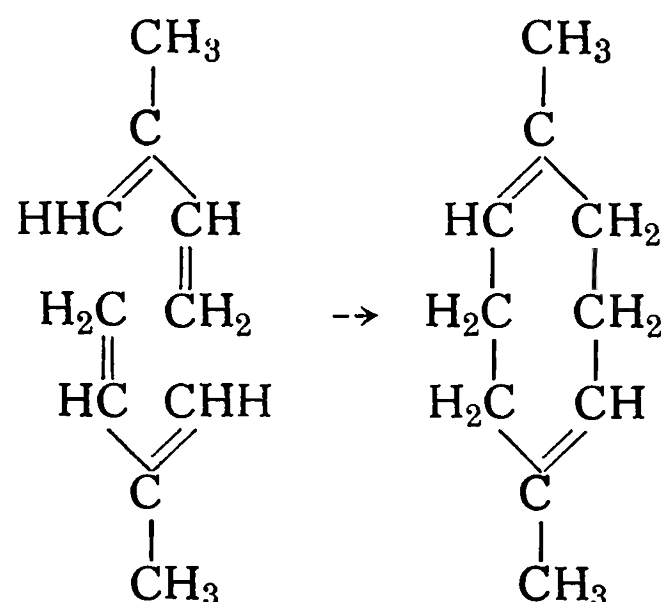
Формула Кондакова логически вытекала из его представлений об образовании циклических димеров при посредстве димеров с от-

---

[1] A., **383**, 209 (*1911*).
[2] ЖРХО, **35**, 532 (*1903*).
[3] J. pr., [2], **59**, 299 (*1890*).

крытой цепью. Неправильность формулы Кондакова служит лишним подтверждением ошибочности его представлений о механизме процесса.

Гарриес, судя по графическому изображению образования восьмичленного кольца и по той настойчивости, с которой он подчеркивает присутствие в продуктах полимеризации димеров с открытой цепью, придерживается мнения, что образование димерных и полимерных форм сопровождается перемещением водорода. Так, образование каучука из изопрена он изображает таким образом:[1]



Принятый здесь механизм реакции неизбежно привел бы к неверной формуле для полимера диизопропенила; двойные связи не поместились бы между метиловыми группами. Правда, в позднейшей работе[2] Гарриес приводит правильную формулу, основываясь на экспериментальных данных, но не упоминает о том, что эта формула была дана раньше мною[3] и была подтверждена экспериментальными данными.

Какими мотивами руководствовался Долецкий, построивши правильно димер диизопропенила, неизвестно. В короткой протокольной заметке указана лишь аналогия с дипентеном.

Совершенно верное и определенно выраженное мнение о механизме образования дипентена высказал Ипатьев:[4] „Нет нужды допускать какие бы то ни было перегруппировки".

---

1 Ch. Z., **34**, 315 (*1910*).
2 A., **383**, 188 (*1911*).
3 ЖРХО, **42**, 960 (*1910*).
4 J. pr., [2], **55**, 11 [*1897*].

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ ПОЛИМЕРНОЙ ФОРМЫ

Предложенная выше схема образования ди- и полимерной формы страдает некоторой неопределенностью в приложении к полимеру. Это объясняется тем, что известно лишь строение звена полимера; ни частичный вес, ни формула строения целой частицы до сих пор неизвестны. Мало того, нельзя быть уверенным в однородности тех модификаций, которые были найдены для каучука и полимеров ряда дивинила.

Так как полимеры в средах, которые способны их растворять, являются типичными коллоидами, непосредственное определение частичного веса или не удается, или ненадежно. Производные, напр. бромид каучука, повторяют коллоидальные свойства самого каучука. Так, недавно Гиноихсен и Киндшер,[1] исследуя хлороформный раствор бромида каучука, констатировали наличность броуновского движения; измененение температуры кипения раствора оказалось равным нулю. Тем более заслуживает внимания попытка Остромысленского[2] определить частичный вес полимера бромистого винила. Каупренбромид, родство которого с полимером бутадиена установлено, повидимому, твердо, подобно каучуку (Гарриес)[3] существует в трех модификациях. Из них только одна (α) по опытам Остромысленского вызывает депрессию температуры плавления бромистого этилена. Из подсчета для модификации (α) частичный вес найден равным 1809, что отвечает формуле $(CH_2{=}CHBr)_{16}$. Ввиду незначительной депрессии Остромысленский не придает своим опытам решающего значения.

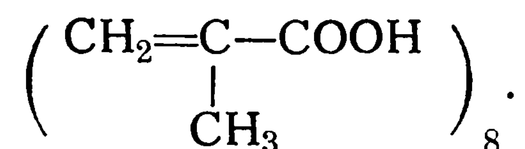
Любопытно сопоставить с этим результатом попытку определения частичного веса полимера метакриловой кислоты, основанного на другом принципе, независимом от коллоидального или кристаллического состояния вещества.

Mjöen[4] определял основность этой кислоты и нашел ее равной

---

1 Ch. Z., 330 (*1911*).
2 ЖРХО, **44**, 221 (*1912*).
3 A., **383**, 191 (*1911*).
4 B., **30**, 1227 (*1897*).

восьми. [[51]] Отсюда величина частицы полиметакриловой кислоты



Если, что весьма вероятно, принадлежность метакриловой кислоты так же, как и бромистого винила, к одному типу в смысле полимеризации будет доказана, факт этот даст в руки важную путеводную нить в решении вопроса о природе и частичном весе различных модификаций полимеров.

Бари[1] сделал попытку определения частичного веса каучука по количеству поглощенной при вулканизации серы. Придерживаясь структурной формулы Гарриеса, Бари полагает, что к конечным звеньям, где имеются двойные связи, присоединяется сера, которая, по его мнению, с каучуком образует определенное химическое соединение. [[52]] Так как максимальное количество присоединяемой серы — 2.5%, то по формуле $(C_{10}H_{16})_nS_2$ может быть определена величина n. Она оказалась равной 18.4, т. е. близкой к 20. Едва ли число это имеет отношение к частичному весу каучука. Бызов[2] показал экспериментально, что поглощение серы при вулканизации представляет явление адсорбции.

Итак, вопрос о частичном весе полимеров пока находится в стадии разработки. Он может быть разрешен подысканием такого растворителя, в котором полимер растворялся бы не коллоидально или методом, основанным не на измерении осмотического давления, а на каком-либо другом принципе. Весьма интересен изящный способ рассуждения,[3] которым Остромысленский определяет нижний предел для молекулярного веса каупренбромида в шесть частиц бромистого винила. [[53]]

Пока вопрос о частичном весе различных модификаций полимеров и о степени их однородности не будет решен, до тех пор всякая формула строения будет носить характер гадательный.

---

[1] C. r., **154**, 1159 *(1912)*.

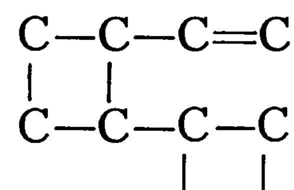
[2] ЖРХО, **42**, 638 и 1358 *(1910)*.

[3] ЖРХО, **44**, 233 *(1912)*.

Обсуждению подлежат пять формул, предложенных для каучука и его синтетических гомологов Вебером, Гарриесом, Тильденом, Пиклесом и Борровсом.

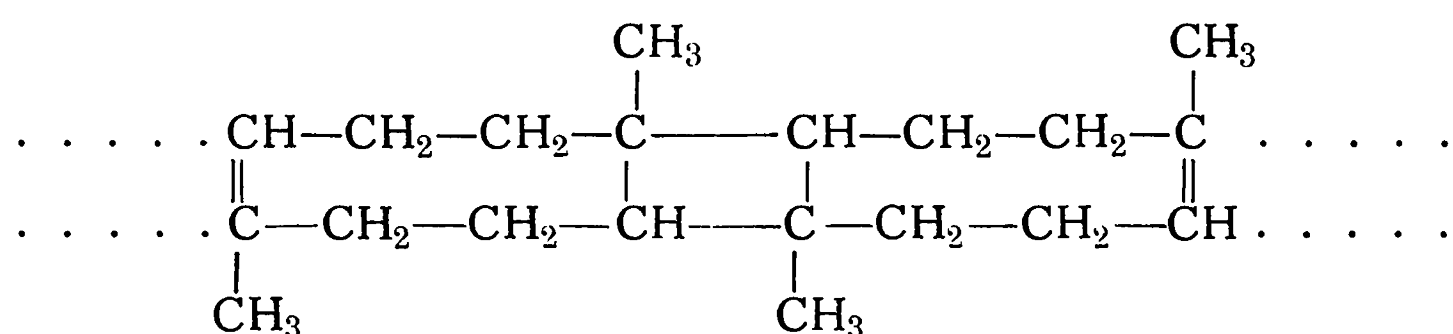
Вебер[1] представляет каучук в виде открытой цепи, не делая определенных выводов относительно строения этой цепи. Эта формула, как показал Гарриес,[2] не вяжется с теми продуктами, которые получаются при действии озона на каучук.

Тильден[3] предложил для каучука формулу цепи из четырехчленных колец с двойными связями на концах цепи:



Эта формула совершенно не отвечает химическим отношениям полимеров. Структуру, несколько напоминающую эту формулу, имеют полимерные формы алленовых углеводородов (см. далее аллен).

Согласно воззрениям Гарриеса,[4] каучук представляет полимер диметилциклооктадиена; отдельные звенья связаны непрочно и при действии некоторых реагентов (озон) легко распадаются, образуя производные диметилциклооктадиена:



Этой формулы я придерживался в первых моих исследованиях в области полимеризации. Ближайшее изучение продуктов полимеризации дивинила заставило меня усомниться в формуле Гарриеса.

---

[1] B., **33**, 785 (*1901*).

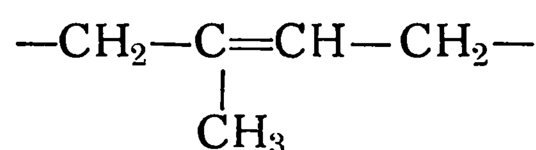
[2] B., **37**, 2708 (*1904*); **38**, 1195 и 3986 (*1905*).

[3] Ch. News, **94**, 90 (*1906*).

[4] B., **37**, 2708 (*1904*); **38**, 1195 и 3986 (*1905*).

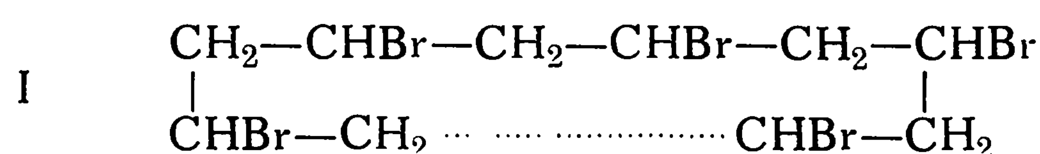
Основываясь на точке зрения Гарриеса, надо было ожидать, что продукты полимеризации дивинила будут тождественны с продуктами полимеризации циклооктадиена-1,5, так как дивинил, полимеризуясь, прошел бы через фазу образования циклооктадиена. Сравнение продуктов полимеризации обоих углеводородов показало, что ожидаемого тождества не наблюдается, однако результаты сравнения были не настолько отчетливы, чтобы можно было решительно отказаться от формулы Гарриеса. Окончательно ее отбросить заставили критическое обсуждение этой формулы Пиклесом и исследования Остромысленского. Пиклес нашел формулу Гарриеса не отвечающей свойствам каучука; напр., этой формулой трудно без натяжек объяснить образование бромида каучука без распада на отдельные кольца. Между тем, присоединение брома к каучуку не сопровождается деполимеризацией.

Пиклес[1] предложил для каучука формулу кольца из неизвестного пока числа звеньев

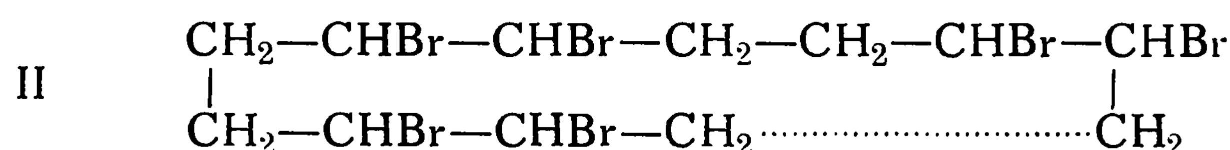


Той же формулы придерживается Остромысленский, пришедший к ней весьма оригинальным путем.[2] Он показал, что полимер бромистого винила находится в близком родстве с бромидом полимера дивинила. [54]

Первому из них он приписывает структуру:



второй, по Пиклесу, должен иметь такое строение:

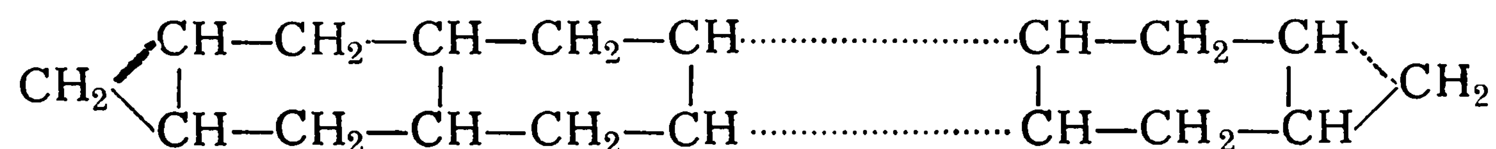


т. е. эти вещества отличаются лишь положением атомов брома. Сходство по исследованиям Остромысленского простирается так

[1] J. Ch. Soc., **97**, 1085 (*1910*).

[2] ЖРХО, **44**, 233 (*1912*).

далеко, что отличить их по растворимости и отношению к реагентам (реакция Вебера) [55] невозможно; существование обоих веществ в трех модификациях дополняет сходство и заставляет их считать если не тождественными, то чрезвычайно близкими; но любопытнее всего то, что отщеплением брома от обоих изомеров получен, повидимому, один и тот же полимер бутадиена. Для второго изомера это весьма понятно — отщеплением брома регенерируется исходный материал; для первого, по мнению Остромысленского, можно было бы ожидать структуру



т. е. получилось бы вещество не тождественное, а изомерное полимеру бутадиена. Остромысленский допускает, что или полимер бромистого винила (каупренбромид) имеет структуру II, или при присоединении брома наступает изомеризация, и бромид полимера бутадиена получает структуру I, а не II, как следовало ожидать, имея в виду строение полимера дивинила.

Первое предположение противоречит положению, высказанному ранее Остромысленским о наиболее отдаленном положении одинаковых групп, второе представляет тип реакции, странной при совершенной неопределенности пространственного расположения атомов кольца. Гораздо естественнее можно объяснить получение тождественных полимеров Остромысленского, опираясь на формулу Борровса. [56]

Весьма интересный факт существования полимеров в различных модификациях не находит себе удовлетворительного разрешения ни в одной из предложенных формул.

Кинетически образование полимерной формы представляется в виде постепенного усложнения частицы. Одновременная встреча многих молекул (напр. восьми или шестнадцати) мало вероятна; на это указывает чрезвычайная редкость полимолекулярных реакций. Реакция между большим числом молекул, как показывают определения типа реакции, разбивается на несколько, обыкновенно двумолекулярных, последовательных во времени процессов.

Постепенное усложнение образующегося в первую фазу парного комплекса — путь, общий всем полимерным формам. Нарастание цепи продолжается до некоторого предела, когда, вероятно, наступает ее замыкание и конструирование частицы заканчивается. К сожалению, мы пока не располагаем данными, которые позволили бы судить о том, когда этот предел наступает и изменяется ли он с температурой. Существование полимерной формы, по крайней мере в трех видоизменениях, отличающихся растворимостью,[1] и взаимные переходы их под влиянием изменения температурных условий можно бы счесть за указание на упрощение структуры полимера при повышении температуры. Пиклес и высказывает мнение, что различные модификации образованы не одинаковым числом звеньев, однако легкость взаимных переходов находится в противоречии с его формулой.

Формула Пиклеса имеет и другие недостатки. [[57]] Так, образование диозонидов циклооктадиенов логически из этой формулы не вытекает. Между тем, определение частичного веса диозонида паракаучука (Гарриес)[2] и сходство озонида циклооктадиена с полученным мною озонидом полимера бутадиена делает образование таких озонидов весьма вероятным. Другой недостаток формулы — неопределенность ее со стороны пространственного расположения атомов. Кольцо в 32 атома легко представляется на бумаге, но едва ли можно допустить расположение всех углеродных атомов в одной плоскости. Раз этого нет, то является необходимость в устранении этой неопределенности.

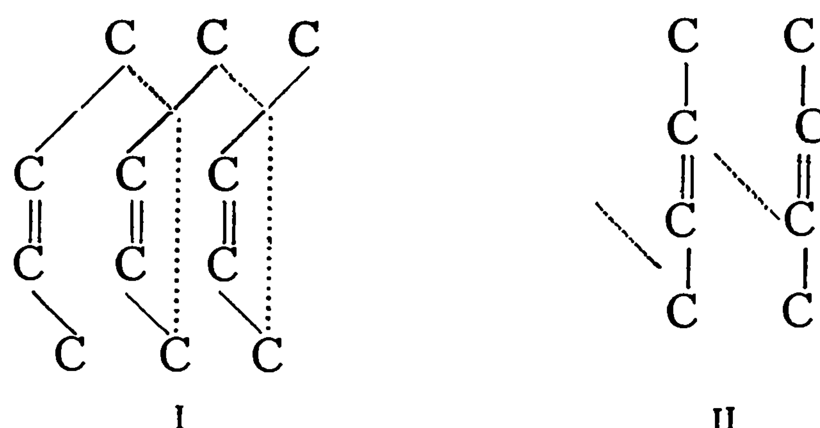
Такая попытка недавно была сделана Борровсом.[3] Он представляет себе частицу полимера в виде открытой цепи, расположенной в пространстве спирально; каждый виток спирали составлен двумя частицами. Если такую спираль представить себе лежащей перед наблюдателем, то 1, 3, 5-я частицы представятся таким образом (фигура 1): [[58]]

---

[1] **Гарриес**, A., **383**, 191 (*1911*).

[2] B., **38**, 1195 (*1904*).

[3] The Ind. Rubb. J., **41**, № 24 (*1911*).



Пунктиром я обозначаю участвующие в образовании спирали 2, 4 и т. д. частицы мономера. Относительное расположение четных или нечетных звеньев цепи представлено на фигуре II. Взаимодействие соседних ненасыщенных групп придает прочность постройке; это взаимодействие изображено пунктиром (фигура II). Эта формула указывает на возможность образования диозонида октадиена, причем в этом образовании принимают участие его последовательные частицы цепи.

Формула Борровса очень остроумна, хорошо объясняет химические отношения полимеров (образование озонидов, присоединение брома), но имеет тот крупный недостаток, что конечные атомы спирали оказываются ненасыщенными, или, как выражается Борровс, связи конечных атомов „отчасти свободны". Правда, автор формулы пользуется этим обстоятельством, чтобы объяснить способность такой частицы к дальнейшей полимеризации, однако допущение на концах присутствия свободных валентностей (в непарном числе) не вяжется с нашими представлениями о стойкости частицы. Но все же крупица истины в этой формуле может быть есть. Если бы условия пространства и натяжения позволили спирали изогнуться в кольцо так, чтобы конечные атомы сблизились, то слиянием конечных атомов цепь была бы замкнута. Видоизмененная таким образом формула Борровса представляется мне наиболее подходящею.

В итоге приходится признать, что ни одна из предложенных формул не отвечает в полной мере свойствам полимеров; ввиду этого я в настоящей монографии пользуюсь неопределенным обозначением для полимера:



$$(-C-C{=}C-C-C-C{=}C-C-)_x.$$

Это обозначение в пределах данного исследования не представляет серьезных неудобств.

Глава III

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА ДИВИНИЛА

ДИВИНИЛ [1]

Исследование этого углеводорода [59] представлялось мне особенно важным по следующим соображениям: во-первых, этот первый простейший член ряда, притом симметрично построенный, должен был дать продукты полимеризации, наиболее простые и доступные исследованию; во-вторых, он представлял возможность опытным путем проверить ту структуру, которую Гарриес приписал природному каучуку. Принимая формулу Гарриеса, надо было ожидать тождества продуктов полимеризации дивинила и циклооктадиена-1,5; задача представлялась тем более легко выполнимой, что циклооктадиен-1,5, продукты его полимеризации и отношение их к озону были уже исследованы.

Однако при практическом выполнении плана пришлось натолкнуться на ряд затруднений. Дивинил был веществом трудно доступным; уже после того как исследование было закончено, были предложены сравнительно удобные способы получения этого углеводорода. Мне пришлось работать с очень небольшими количествами, что, конечно, отразилось неблагоприятно на рельефности исследования.

Дивинил часто возникает при процессах пирогенетического характера; это обстоятельство было использовано при выработке методов его получения. Так, Бертело [2] и Нойес [3] получали его пропусканием смеси этилена и ацетилена через накаленную трубку,

---

[1] Этот отдел исследования выполнен в сотрудничестве с Н. А. Скавронской.

[2] Ann. Ch. phys., [4], **9**, 466 (*1867*).

[3] A., **8**, 362 (*1886*).

Кавенту[1] и Тиле[2] приготовляли его разложением паров амилового спирта, Филиппов[3] — каталитическим разложением паров эфира в присутствии металлического алюминия. Все эти способы дают малые выходы. Недавно Баденской красильной фабрикой[4] патентован способ получения дивинила пирогенетическим разложением в железной трубке циклогексанола; выходы хорошие.

Из методов другой категории, не пирогенетических — старейший Геннингера.[5] Он основан на действии муравьиной кислоты на эритрит; выходы малы и исходный материал дорог. Также мало удобны способы Чамичана и Монаки[6] — из N-метил-пирролидина, Вильштеттера[7] — из аминоциклобутана и Гарриеса[8] — из метилэтилкетона (через вторичный бутиловый спирт, бутилен, бромистый бутилен). Очень удобен и дает хорошие выходы способ Остромысленского.[9] Остромысленский исходит из уксусного альдегида, переходит через альдоль, восстановляет его в гликоль и отнимает воду методом Ипатьева.

Во время выполнения этой части работы способы Баденской фабрики и Остромысленского не были известны. Я воспользовался способом О. Г. Филиппова, который весьма обязательно сообщил мне частным образом детали своего метода. В настоящее время этот способ опубликован. Пары эфира пропускались через нагретую градусов до 400—500 трубку с алюминиевыми стружками. Газы, получающиеся при разложении эфира, пропускались через бром до обесцвечивания последнего. Бромистый этилен, составляющий главную массу сырого продукта, отгонялся водяным паром. Оставшееся масло — тетрабромид дивинила — застывало в кристаллическую массу; она отжималась и перекристаллизовывалась из

[1] B., **6**, 70 (*1873*).
[2] A., **308**, 339 (*1894*).
[3] ЖРХО, **42**, 364 (*1910*).
[4] Французский патент № 425967, 11 II 1911.
[5] Ann. Ch. phys., [6], **7**, 216 (*1886*).
[6] B., **18**, 2080 (*1885*).
[7] B., **38**, 1992 (*1905*).
[8] A., **383**, 180 (*1911*).
[9] Дневник II Менделеевского съезда, № 3 (*1911*).

горячего спирта; т. пл. 116°. В зависимости от условий, уловить которые в большинстве случаев не удавалось, выход колебался от малых долей процента до 5%; в среднем он был около 2%.

Дивинил регенерировался цинком в спиртоводной среде, сушился хлористым кальцием, сгущался в трубках, охлаждаемых до —80°, и запаивался; перед запаиванием воздух вытеснялся азотом. Из 150 г тетрабромида было получено почти теоретическое количество углеводорода (19 г).

Хотя дивинил известен уже давно, однако его способность полимеризоваться была установлена лишь в последнее время химиками фабрики в Эльберфельде[1] и независимо от них мною.[2] Продукты полимеризации были исследованы мною и затем Гарриесом.[3]

Исследование димера дивинила

Дивинил, нагретый в продолжение 5 дней до 150°, заполимеризовался в значительной части. В 10 дней процесс закончился. Содержимое трубки представляет густую жидкость — раствор полимера в димере. На дне трубки немного полимера в виде нерастворимого желатиноподобного вещества. Все содержимое трубки перенесено в баллон. Димер отогнан в струе CO_2 при 100 мм. При этом давлении он кипит при 65—66°. К концу перегонки температура бани была доведена до 190°. В баллоне остается каучукоподобный полимер. В одном опыте количество полимера составляло около 14% от общего количества димера и полимера, в другом — около 15%.

Ввиду симметричности частицы дивинила можно было, согласно предложенной выше схеме, ожидать только одного димера. Действительно, полученный углеводород нацело перегоняется в пределах одного градуса. Это — бесцветная жидкость с резким, не-

---

[1] Ch. Z., **4** (B), (*1911*). Германский патент № 5423, 30 IX 1909.

[2] ЖРХО, **42**, 726 (*1910*); **43**, 1124 (*1911*).

[3] A., **385**, 157 (*1911*).

сколько горчичным запахом. С тетранитрометаном дает светло-желтое окрашивание. Она представляет вещество мало устойчивое, легко окисляется кислородом воздуха, при продолжительном нагревании заметно густеет. Это последнее обстоятельство чрезвычайно любопытно, так как дипентен, продукт полимеризации изопрена, в этих условиях совершенно не изменяется. Загустевание указывает на дальнейшую полимеризацию; этот процесс является следствием предварительной изомеризации в сопряженную систему или диссоциацией с образованием дивинила. Последнее предположение тем более вероятно, что, по частному сообщению И. И. Остромысленского, этот димер легко распадается в „изопреновой лампе" на две частицы дивинила. Так как распад частицы наступает по местам простых связей, то факт этот может служить характерным примером, иллюстрирующим положение, что „двойная связь" прочнее одиночной.

Перегнан над натрием; т. кип. 129.5—130.5° при 706 мм и 65—66° при 100 мм.

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 7.5180 г; вес воды при 0° — 8.8601 г
Вес вещ. при 20.0° — 7.3722 г

$d_4^0 = 0.8484$; $d_4^{20.0} = 0.8320$

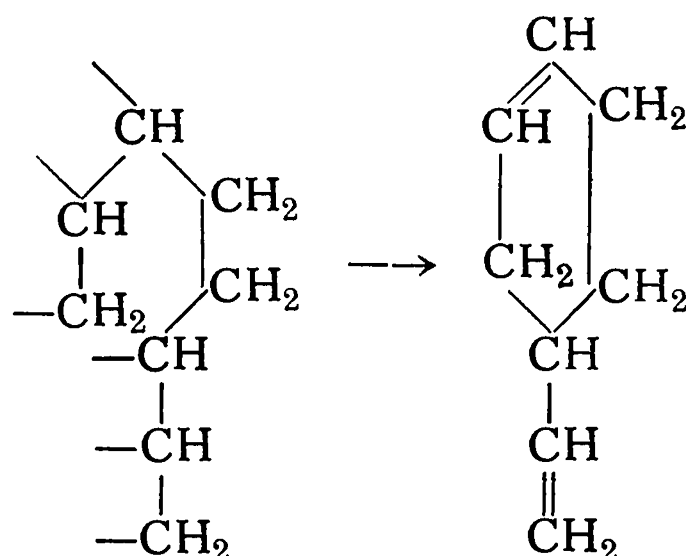
Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20.1} = 1.46529$ C_8H_{12} $|\overline{2}$. Вычислено: $MR_D = 36.03$
Найдено: $MR_D = 35.90$

Анализ сожиганием с окисью меди

I. Навеска — 0.1831 г; CO_2 — 0.5913 г; H_2O — 1842 г
II. Навеска — 0.1535 г; CO_2 — 0.5000 г; H_2O — 0.1548 г
C_8H_{12}. Вычислено %: C — 88.89; H — 11.11
Найдено %: I. C — 88.74; H — 11.11
II. C — 88.74; H — 11.20

Исследование показало, что полученный димер представляет этенил-1-циклогексен-3:



Присутствие двух двойных связей, помимо молекулярной рефракции, подтверждено способностью присоединить четыре атома водорода или столько же атомов брома. Строение скелета установлено переводом в этилциклогексан, а положение двойных связей — получением при окислении β-карбоксиадипиновой кислоты.

Гидрогенизирование. Получение этилциклогексана

4 г углеводорода насыщено водородом в присутствии платиновой черни при комнатной температуре. Продукт гидрогенизации перегнался при 129—130° (726 мм).

Для этилциклогексана Сабатье и Сендерен[1] дают т. кип. 128 — 129°, а Курсанов[2] — 132—133°.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1371 г; CO_2 — 0.4314 г; H_2O — 0.1783 г

C_8H_{16}. Вычислено %: C — 85.71; H — 14.29

Найдено %: C — 85.81; H — 14.45

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 1.6223 г; вес воды при 0° — 2.0283 г

Вес вещ. при 20.0° — 1.5912 г

$d_4^0 = 0.7997$; $d_4^{20.0} = 0.7840$

Сабатье и Сендерен дают $d_4^{20} = 0.7772$

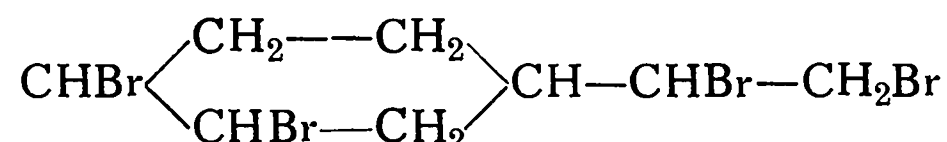
[1] C. r., **132**, 566 (*1901*).

[2] B., **32**, 2979 (*1899*); **34**, 2035 (*1901*).

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20} = 1.43238$ C_8H_{16}. Вычислено: $MR_D = 36.82$
Найдено: $MR_D = 37.08$

Бромирование. Получение тетрабромида



К 0.4 г этенилциклогексена в эфирном растворе, охлажденном снегом с солью, прилито по каплям две молекулы брома (0.4 мл); с последней каплей брома появляется окрашивание. По удалении эфира остается бесцветное масло, которое вскоре закристаллизовывается. Дважды перекристаллизованный из эфира тетрабромид плавится при 69.5—70.5°.

Определение брома по Кариусу

Навеска — 0.1980 г; AgBr — 0.3476 г.
$C_8H_{12}Br_4$. Вычислено %: Br — 74.76
Найдено %: Br — 74.69

Окисление этенил-1-циклогексена-3; получение β-карбоксиадипиновой кислоты

Попытка получить эту кислоту действием озона не увенчалась успехом. При озонировании в хлороформе или четыреххлористом углероде образуется нерастворимый желатинозный озонид, который при разложении водой в большей части переходит в вязкое буроватое масло (очевидно, продукты уплотнения ожидаемого триальдегида). Водный раствор обнаруживает альдегидную реакцию; он был окислен свежеосажденным Ag_2O. После подкисления кислота извлечена эфиром; извлечено немного вязкого масла, которое отчасти закристаллизовалось. Кристаллы плавятся в широких пределах: 68—76°; получается смесь кислот, разделить которую не удалось. Анализ дает неопределенные числа.

Ввиду этого для окисления углеводорода был применен видоизмененный метод Е. Е. Вагнера. 4 г углеводорода были растворены в 50 мл водного ацетона (10% воды). К охлажденному до 0° раствору по каплям прибавлено 8 г хамелеона, растворенного в 100 мл ацетона. Окислы марганца удалены отсасыванием, раствор насыщен CO_2; поташ отфильтрован, ацетон отогнан на водяной бане.

Оставшийся водный раствор гликоля прямо окислен хромовой смесью. Нагревание на водяной бане около 5 часов. Экстрагированная эфиром кислота (около 1 г) отжата на пористой пластинке и перекристаллизована из смеси бензола с ацетоном; т. пл. 111—113°. Перекристаллизацией из уксусноэтилового эфира получена кислота с кристаллизационным уксусноэтиловым эфиром. Т. пл. 100—103°.

Перльмуттер для кислоты дает т. пл. 109—111° и для соединения с уксусным эфиром — т. пл. 101°. В согласии с указанием Перльмуттера, это соединение теряет уксусный эфир при нагревании до 75°. Кристаллы мутнеют и после полного удаления кристаллизационного эфира приобретают т. пл. 111—113°.

Анализ кислоты указал на то, что она содержит подмеси.

Навеска — 0.1337 г; CO_2 — 0.2104 г; H_2O — 0.0648 г
$C_7H_{10}O_6$. Вычислено %: C — 44.21; H — 5.26
Найдено %: C — 42.92; H — 5.38

Эта кислота была получена несколько раз различными путями; кроме Перльмуттера,[1] дающего т. пл. 109—111°, ее получали: Ауверс[2] — т. пл. 116—120°; Лейхс и Мебис[3] — т. пл. 122—123°; Гутцейт и Энгельман[4] — т. пл. 118—120°. Анализы, приводимые этими авторами, хороши, за исключением Ауверса, который получил на 1.4% углерода больше.

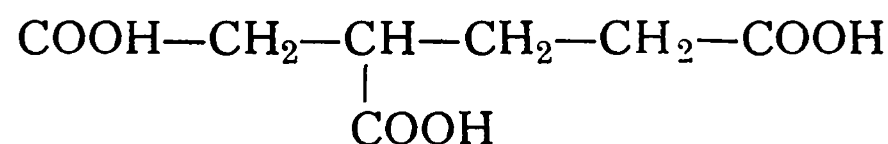
Для дальнейшей очистки кислота была перекристаллизована несколько раз из смеси бензола с ацетоном. В конце концов были

[1] M., **13**, 846 *(1876)*.
[2] B., **24**, 2896 *(1891)*.
[3] B., **42**, 1228 *(1909)*.
[4] J. pr., [2], **66**, 104 *(1909)*.

получены кристаллы с т. пл. 116—118°. Анализ дал результаты:

Навеска — 0.1396 г; CO_2 — 0.2235 г; H_2O — 0.0682 г
$C_7H_{10}O_6$. Вычислено %: C — 44.21; H — 5.26
Найдено %: C — 43.63; H — 5.42

Получить кислоту в более чистом состоянии не удалось за неимением материала. Вся совокупность ее свойств, отношение к различным растворителям, в особенности к уксусноэтиловому эфиру, позволяют с уверенностью признать ее за β-карбоксиадипиновую кислоту



Вместе с тем полученному из дивинила димеру надо придать строение этенил-1-циклогексена-3.

Гарриес[1] считает этот углеводород неоднородным; он не приводит мотивов, подтверждающих это мнение. Сравнение констант этого углеводорода, данных мною и приведенных Гэрриесом, говорит за то, что Гарриес не имел в руках чистого углеводорода. При анализе он получил 88.23% C и 11.00% H, т. е. углерода на 0.65% и водорода на 0.11% менее, чем следует по теории; этим обстоятельством, вероятно, объясняется и большая разница в удельном весе и показателе преломления:

Мои данные	Данные Гарриеса
$d_4^{20.0} = 0.8320$	$d_4^{16} = 0.8523$
$n_D^{20.1} = 1.46529$	$n_D^{16} = 1.46768$

Подсчет молекулярной рефракции, по данным Гарриеса, приводит к величине 35.20. Это число слишком низко; по теории

C_8H_{12} $|\overline{2}$ $MR_D = 36.03$. [60]

По всей вероятности Гарриес не принял в расчет легкой окисляемости и непостоянства димера. Я, со своей стороны, неоднородности этого углеводорода не заметил.

---

[1] A., **383**, 210 (*1911*).

Исследование полимера дивинила

Заполимеризованный нагреванием до 150° дивинил представляет такую картину: под слоем бесцветной вязкой жидкости (раствор полимера в димере) находится некоторое количество желатиноподобной массы полимера, пропитанного димером. Тождественны ли химически растворимая и нерастворимая формы полимера — не выяснено, так как озон, являющийся единственным реактивом, могущим разъяснить строение подобного рода полимерных форм, не дает применительно к данному случаю хороших результатов. Во всяком случае мы имеем полную аналогию с явлениями полимеризации изопрена и диизопропенила. И там, в зависимости от условий образования, полимер появляется в растворимой или нерастворимой форме. Разница в том, что нерастворимая форма для изопрена и диизопропенила появляется, если углеводород полимеризуется при температурах, близких к комнатной; уже при 100° весь полимер в растворе. [61] Для дивинила температурная граница, повидимому, отодвинута значительно дальше; для него и при 150° отчасти образуется нерастворимая форма.

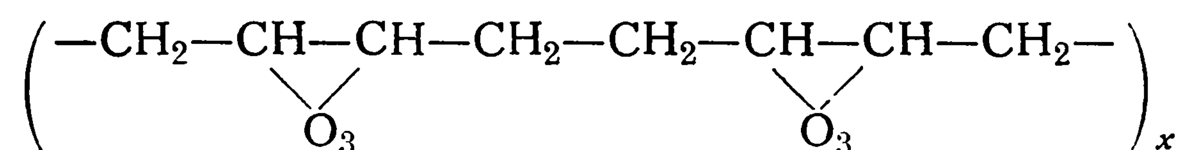
Ввиду незначительного количества вещества, с которым приходилось работать, полимеры не были исследованы отдельно. Освобожденный отгонкой от димера полимер подвергался продолжительному кипячению с четыреххлористым углеродом. Нерастворимая форма полимера остается нерастворенной; она только набухает. Полному озонированию подвергается растворимая форма; нерастворимую нельзя проозонировать до конца даже очень продолжительным действием озона. Вот почему не удалось выяснить, тождественны ли химически обе формы полимера. Озонид растворимого полимера выпадает из четыреххлористого углерода в виде желатинозной массы. По удалении растворителя продуванием воздуха при 30—40 мм озонид остается в виде совершенно бесцветного порошка, дающего при нагревании чрезвычайно сильный взрыв; при трении озонид очень легко электризуется; ни в одном из обычных растворителей нерастворим. По этой причине получить его в аналитически чистом виде не удалось. Он сравнительно прочен и сохраняется неделями

без видимого разложения. Порция, предназначенная для анализа, подвергалась длительному промыванию лигроином; последние следы хлора удалить все же не удается.

Анализ сожиганием с окисью меди

I. Навеска — 0.1485 г; CO_2 — 0.2461 г; H_2O — 0.0848 г
II. Навеска — 0.1242 г; CO_2 — 0.2061 г; H_2O — 0.0688 г
$[C_4H_6O_3]_x$. Вычислено %: C — 47.06; H — 5.88; O — 47.06
Найдено %: I. C — 45.19; H — 6.30; —
II. C — 45.25; H — 6.15; —

Полученные числа достаточно близки, чтобы принять это вещество за озонид состава



При разложении водой диозонид оставляет небольшое количество губчатого вещества.

Водный раствор содержит янтарную кислоту и янтарный диальдегид; кислота характеризована температурой плавления и переводом в ангидрид кипячением с хлористым ацетилом. Диальдегид отделен от янтарной кислоты перегонкой водного раствора при 150 мм. Перегон содержит диальдегид. Из него был приготовлен фенилгидразон с т. пл. 125° и оксим с т. пл. 174—176°. Часть диальдегида была окислена слабой азотной кислотой; получена была янтарная кислота.

Выше я подчеркнул, что изучение продуктов полимеризации дивинила представляло тот существенный теоретический интерес, что давало надежду осветить пригодность формулы, предложенной Гарриесом для каучука. Этот расчет оправдался лишь отчасти. Несомненно, продукты полимеризации циклооктадиена-1,5 и дивинила не тождественны. Исследования Вильштеттера[1] и Гарриеса[2] показали, что при полимеризации циклооктадиена получается кристал-

[1] B., **38**, 1975 (*1905*); **40**, 957 (*1907*).
[2] B., **41**, 671 (*1908*).

лический димер, растворимый в эфире, и полимер, не растворимый в эфире, но растворяющийся в ксилоле и четыреххлористом углероде. При полимеризации дивинила циклооктадиена получено не было; это и понятно, так как он в условиях опыта заполимеризовался бы, но, что существенно, не было получено ни кристаллического, ни другого какого-либо тетрамера (димера относительно циклооктадиена). О сходстве или различии полимеров дивинила и циклооктадиена говорить трудно, так как индивидуализировать их не легко. Однако заметные различия налицо: полимер дивинила (нерастворимый) отличается полной нерастворимостью в четыреххлористом углероде и других растворителях, тогда как полимер циклооктадиена Гарриес растворил в четыреххлористом углероде; это отличие, однако, несущественно, так как появление той или иной формы (в смысле растворимости), как это видно на примерах изопрена и диизопропенила, зависит от внешних условий. Зато весьма существенное отличие обнаруживается при обработке озоном. Так, озонид полимера циклооктадиена по описанию Гарриеса отличен от озонида мономера: полученный мною озонид растворимой формы полимера дивинила весьма напоминает именно озонид мономерного циклооктадиена и отличен от озонида полимера циклооктадиена. На эти обстоятельства указывает и Гарриес.[1]

Итак, о тождестве продуктов полимеризации не может быть и речи, однако большое сходство озонида мономерного дициклооктадиена-1,5 с озонидом полимера бутадиена может служить указанием на то, что полимер при действии озона распадается на группы, спаивающиеся в восьмичленные кольца, но и это предположение может не подтвердиться. Сходство озонидов может при ближайшем изучении оказаться чисто внешним.[62]

Итак, сравнение продуктов полимеризации этих двух углеводородов делало формулу строения Гарриеса[2] более чем сомнительной. Окончательно она опровергается опытом Остромысленского, который непосредственным бромированием получил бромид полимера бутадиена формулы $(C_4H_6Br_2)_x$ и действием цинка регенерировал полимер.

[1] A., **383**, 225 (*1911*).

[2] Ch. Z., **37**, 330 (*1911*).

Опыты полимеризации дивинила в присутствии уксусной кислоты и металлического натрия (Гарриес) показывают, до какой степени процесс полимеризации чувствителен к воздействию катализаторов. Так, в присутствии уксусной кислоты (нагревание до 110—120°) Гарриес получил полимер, растворимый в хлороформе и, повидимому, не получил димера. При каталитическом действии металлического натрия, он получил полимер, названный им натрийбутадиенкаучуком; судя по действию озона, структура его отлична от нормального полимера.

ДИИЗОПРОПЕНИЛ

Мариуца,[1] открывший этот углеводород, получил его дегидратацией диметилизопропенилкарбинола. Впоследствии Кутюрье[2] получал его дегидратацией пинакона разведенной серной кислотой или уксусным ангидридом. Кондаков[3] дал способ получения этого углеводорода из пинакона, переходя через галоидгидрины. В последнее время диизопропенил стали готовить фабричным способом. Химическая фабрика в Эльберфельде[4] получает его из пинакона действием кислой сернокалиевой соли при 150°. Содовая фабрика[5] дегидратирует пинакон глиноземом или контактными веществами при 400°. Выходы по последним двум способам 60—70%.

Я получал диизопропенил дегидратацией пинакона уксусным ангидридом. Перегнанный над металлическим натрием в струе азота, он имеет т. кип. 69°.

Полимеризация этого углеводорода производилась при различных температурах: комнатной, 50, 100 и 150°. Сырой полимер (смесь димера с полимером) после нагревания, когда процесс закончен, представляет бесцветную, однородную, вязкую жидкость. Чем ниже температура нагревания, тем вязче жидкость. Сырой полимер, полученный нагреванием при 150°, имеет вязкость глицерина. Любо-

[1] ЖРХО, **21**, 434 (*1889*).

[2] Ann. Ch. phys., [6], **28**, 433 (*1892*).

[3] J. pr., [2], **53**, 293 (*1899*).

[4] Германский патент № 246660 (*1910*).

[5] Французский патент № 425587, 4 II 1910.

пытно то, что на некоторой промежуточной стадии, когда процесс еще не закончен и налицо имеется некоторое количество мономера, сырой полимер более вязок, чем тогда, когда процесс закончен. Это обстоятельство объясняется двумя причинами: во-первых, раствор полимера в мономере вязче раствора полимера в димере; во-вторых, при продолжительном нагревании растворы полимера вообще разжижаются, что объясняется, вероятно, переходом полимера из одной модификации в другую.

При комнатной температуре, в особенности на свету, процесс носит другой характер: диизопропенил нацело превращается в бесцветную нерастворимую губчатую массу. Этот тип полимеризации был уже описан Кондаковым.[1] Образцы, сохранявшиеся при полной темноте, полимеризуются таким же образом, но медленнее; особенно легко это происходит, когда углеводород хранится в незапаянной посуде. Процесс образования губчатой массы, прослеженный мною[2] от появления первого комочка полимера до конца, весьма любопытен. Вначале появляется комочек; он непрерывно растет со все возрастающей скоростью, пока вся жидкость не исчезнет. Все явление очень напоминает рост кристалла в насыщенном растворе и, вероятно, представляет явление, аналогичное коагуляции коллоидов. Вначале этот процесс течет медленно.

Так, в образце углеводорода (40 г), запаянном в тонкостенной склянке и поставленном на рассеянном свету в начале июля, первый комочек был замечен в начале октября; жидкость к этому времени слегка загустела. В начале января все количество нацело заполимеризовалось. Введение готового комочка в диизопропенил значительно ускоряет весь процесс. Мне ни разу не приходилось наблюдать появление нерастворимой формы полимера, если полимеризация велась при нагревании; но если в заполимеризованную при нагревании жидкость внести кусочек нерастворимого полимера, то спустя некоторое время растворенный полимер переходит в нерастворимую губчатую массу. При длительном нагревании последняя обратно переходит в раствор.

---

[1] Уч. зап. Юрьевск. унив., № 3 (*1902*); J. pr., [2], **64**, 109 (*1901*).

[2] ЖРХО, **42**, 957 (*1910*).

Выше было указано, что при нагревании процесс полимеризации ведет к образованию смеси ди- и полимера. Последний можно освободить, отгоняя димер под уменьшенным давлением в струе водорода; температуру бани можно доводить до 180—190°, не вызывая заметного изменения полимера. Полимер, полученный нагреванием при 100°, тверже полимера, полученного при 150°. Первый представляет твердое упругое тело, второй обнаруживает признаки жидкого состояния; в свежем виде оба легко растворимы в эфире, но теряют эту способность при долгом хранении, не переходя по внешнему виду в описанную выше губчатую массу.

Полимер более жидкий (150°) представляет, вероятно, смесь твердой и жидкой растворимых форм полимера.

Мы имеем полное соответствие с наблюдениями Гарриеса.[1] Он имел природный каучук в трех формах: нерастворимой (в), твердой растворимой (а) и растворимой маслообразной (с), их взаимные переходы соответствуют таковым для полимера диизопропенила.

Здесь считаю нужным указать на неточность, имеющуюся в монографии Кондакова „Синтетический каучук“:[2]

„Под влиянием света метилизопрен сначала превращается в вязкую массу, очевидно представляющую раствор полимера в смеси мономера с олефиновым димером, как было у Лебедева“.

Вся сумма приведенных мною[3] данных указывает на то, что загустевшая жидкость представляет раствор полимера в мономере, а не в смеси мономера с димером. В этих условиях димер совсем не образуется или образуется в ничтожном количестве; во всяком случае это димер не олефиновый, а циклический.

Исследование димера диизопропенила

Димер отделяется от нелетучего полимера перегонкой. Перегнанный над металлическим натрием, этот углеводород имеет следующие свойства: бесцветная жидкость ароматического запаха, т. кип. 85°

1 A., **383**, 191 (*1911*).

2 И. Л. Кондаков. Синтетический каучук. Юрьев, 49 (*1912*).

3 ЖРХО, **42**, 949 (*1910*).

при 13 мм и 205° при 750 мм. С тетранитрометаном дает темно-бурое окрашивание.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1950 г; CO_2 — 0.6270 г; H_2O — 0.2160 г
$C_{12}H_{20}$. Вычислено %: C — 87.81; H — 12.19
Найдено %: C — 87.70; H — 12.31

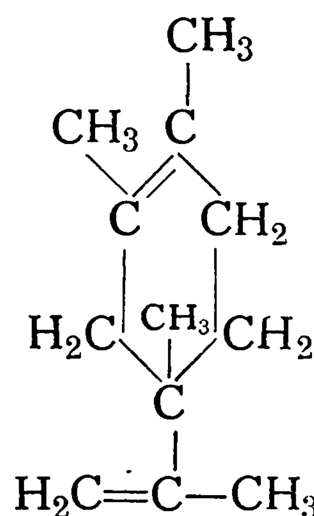
Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 7.7456 г; вес воды при 4° — 8.8612 г
Вес вещ. при 20.0° — 7.6178 г
$d_4^0 = 0.8741$; $d_4^{20.0} = 0.8597$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_C^{19.7} = 1.47716$ $C_{12}H_{20}|\overline{2}$. Вычислено: $MR_D = 54.45$
$n_D = 1.48074$ Найдено: $MR_D = 54.26$
$n_F = 1.48796$
$n_G = 1.49491$

По строению это вещество представляет диметил-4,6-дипентен или иначе диметил-4,6-ментадиен-6,8 (9):



Установление структуры этого углеводорода представляет значение для предложенной выше схемы образования димеров потому, что положение двойной связи кольца фиксировано двумя метиловыми группами. В самом деле схема требует, чтобы двойная связь находилась между метиловыми группами; возможность нахождения связи в положении 1,2 исключается.[63] С этой точки зрения совершенно доста-

точно подтвердить экспериментально указанное выше положение двойной связи кольца; с других сторон эта формула сомнений не вызывает. Получение при окислении трикетона $C_{11}H_{18}O_3$ или непредельного дикетона $C_{12}H_{20}O_2$ было бы достаточным подтверждением. В эту сторону были направлены усилия.

Действие озона на димер

Наиболее прямым мне представлялся способ получения трикетона из озонида. Хотя этот путь не привел к решению задачи, однако, вкратце, я привожу результаты для характеристики озона как реагента. Озонид получался в хлороформном растворе при —20°. Присоединение озона протекает легко и гладко. Конец реакции отмечался появлением синей окраски свободного озона. Раствор озонида бесцветен. Хлороформ удален продуванием воздуха при пониженном давлении. Озонид дважды растворен в уксусноэтиловом эфире и осажден лигроином; он представляет твердое, пенистой структуры аморфное тело. При нагревании сильно взрывает.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1113 г; CO_2 — 0.2240 г; H_2O — 0.0777 г
$C_{12}H_{20}O_6$. Вычислено %: C — 55.38; H — 7.69; O — 36.92
Найдено %: C — 54.89; H — 7.76; —

Озонид был разложен водой при нагревании на водяной бане; получено густое масло, содержащее кетон лишь в ничтожных количествах. Оно представляет, повидимому, продукты уплотнения; без разложения не перегоняется; очистке и индивидуализации не поддается. При обработке хлористоводородным гидразином с эквивалентным количеством соды получено ничтожно мало (0.05 г) кристаллического оксима с т. пл. 165—170°. Анализ дал 14.82% азота. Для триоксима трикетона, $C_{11}H_{21}N_3O_3$, требуется 17.28% азота. Ничтожные выходы и очевидная неоднородность вещества заставили итти иным путем.

Опыты озонизации димеров терпенного характера показали, что этот реагент, незаменимый в некоторых случаях, для установ-

ления строения этих веществ мало пригоден. Подобную же неудачу я испытал при озонизации вышеописанного димера из дивинила.[64]

Окисление димера хамелеоном

40 г углеводорода было окислено хамелеоном в водноацетоновом растворе (5% воды) при 0°. Хамелеон был взят в количестве, эквивалентном трем атомам активного кислорода.

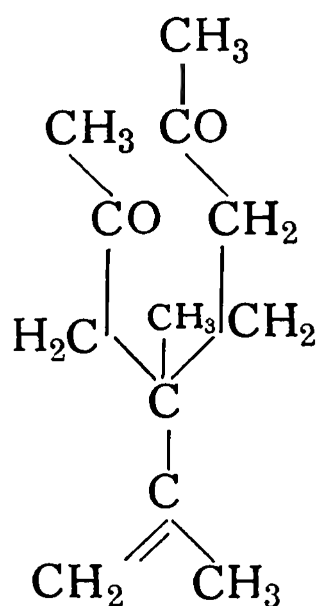
Перекись марганца отсосана, ацетоновый раствор насыщен угольным ангидридом, выделившийся поташ отфильтрован, ацетон отогнан на водяной бане. В остатке водный слой и легкое масло. Масла получено 30 г; оно высушено на поташе и перегнано при 8.5 мм.

Было получено обратно 15 г неокислившегося углеводорода; из остатка выделена фракция с т. кип. 132—135° (5 г); имеется и вышекипящая фракция, но в очень незначительном количестве.

Отсосанная перекись марганца извлечена кипящей водой; водный экстракт после подкисления извлечен эфиром. Получено около 3 г жидкой кислоты, которая со временем отчасти закристаллизовалась.

Метил-4-изопропенил-4-октандион-2,7 [65]

Из фракции 132—135° выделено вещество с т. кип. 132—133°; оно представляет густоватую жидкость со слабым запахом. Альдегидные реакции отсутствуют. Исследование показало, что это вещество представляет продукт частичного окисления димера, именно непредельный дикетон:



Анализ сожиганием с окисью меди[66]

Навеска — 0.2020 г; CO_2 — 0.5423 г; H_2O — 0.1881 г
$C_{12}H_{20}O_2$. Вычислено %: C — 73.46; H — 10.20; O — 16.34
Найдено %: C — 73.20; H — 10.35 —

Семикарбазон образуется тотчас же при взбалтывании дикетона с эквивалентным количеством хлористоводородного семикарбазида и уксуснокалиевой соли; он представляет кристаллический порошок, весьма трудно растворимый в обычных растворителях; очищался промыванием водой, спиртом и эфиром. Т. пл. 228° без разложения.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1025 г; CO_2 — 0.2033 г; H_2O — 0.0779 г
Навеска — 0.0803 г; 18.4 см³ N [19°; 772.9 мм]
$C_{14}H_{26}O_2N_6$. Вычислено %: C — 54.19; H — 8.39; N — 27.10
Найдено %: C — 54.08; H — 8.44; N — 26.80

Гидрогенизация непредельного дикетона; получение метил-4-изопропил-4-октандиона-2,7

Непредельность кетона была доказана присоединением одной молекулы водорода. Гидрогенизация велась в присутствии платиновой черни при комнатной температуре, давление водорода было близко к атмосферному. Для гидрогенизации взята фракция непредельного кетона 132—135°; для 2 г кетона процесс продолжался около 1.5 суток.

Предельный кетон представляет бесцветную густоватую жидкость. Т. кип. 133—135° при 8 мм.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1950 г; CO_2 — 0.5180 г; H_2O — 0.1933 г
$C_{12}H_{22}O_2$. Вычислено %: C — 72.77; H — 11.11
Найдено %: C — 72.44; H — 11.01

Определение удельного веса

Вес вещ. при 20.0° — 1.0081 г; вес воды при 4° — 1.0148 г
$d_4^{20.0} = 0.9934$

Семикарбазон получен в виде нерастворимого в воде, спирте и эфире кристаллического порошка. Т. пл. 202°.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1020 г; CO_2 — 0.2009 г; H_2O — 0.0823
Навеска — 0.1000 г; 22.9 см^3 N_2 [19°; 772.9 мм]
$C_{14}H_{28}O_2N_6$. Вычислено %: C — 53.85; H — 8.97; N — 26.92
Найдено %: C — 53.71; H — 8.97; N — 26.77

Выше было упомянуто, что из перекиси марганца была извлечена кислота, которая отчасти закристаллизовалась. Кристаллы отжаты и перекристаллизованы из смеси ацетона с бензолом (кислота легко растворима в ацетоне и трудно в бензоле). Т. пл. 164—166°.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1096 г; CO_2 — 0.2540 г; H_2O — 0.0876 г
Найдено %: C — 63.20; H — 8.88

Природа кислоты не установлена за неимением достаточного количества материала. Возможно, что она неоднородна.

В сущности, получение непредельного дикетона вполне разрешает вопрос о положении двойной связи в ядре димера диизопропенила. Дальнейшее исследование представляет мало интереса. Однако для характеристики димера приведу еще некоторые результаты, полученные при неудачных попытках подойти к решению упомянутой выше задачи иными путями.

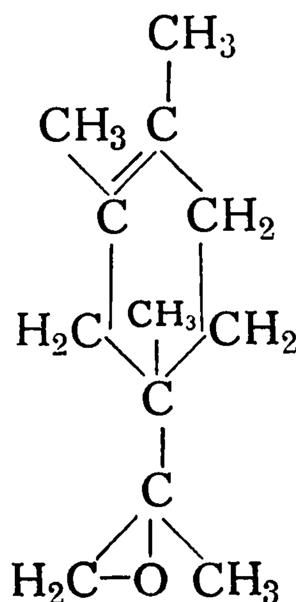
Окисление димера гидроперекисью бензоила

Двуокись получена по способу Прилежаева[1] действием гидроперекиси бензоила на димер в эфирном растворе. Реакция протекает медленно с едва заметным разогреванием в начале. Получено немного моноокиси с т. кип. 94—95° при 10 мм, главную массу представляет двуокись с т. кип. 110—112°. В остатке около 2% продуктов уплотнения, неперегоняющихся без разложения. Моно-

[1] ЖРХО, **42**, 1387 (*1910*)

окись и промежуточные фракции до 110° вновь были обработаны гидроперекисью и нацело переведены в двуокись. Таким образом, все количество димера за исключением небольшого остатка продуктов уплотнения, всегда получающихся при этой реакции, переведено в двуокись с т. кип. 110—112° при 10 мм. По анализу двуокись оказывается однородной; эти данные говорят за однородность димера диизопропенила.

Моноокись ближе не исследовалась. На основании соображений, о которых скажу несколько далее, ей следует приписать строение:



Двуокись представляет вязкую жидкость без запаха.

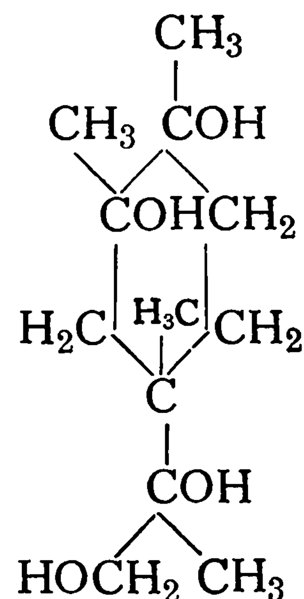
Анализ сожиганием с окисью меди

	Навеска — 0.2200 г;	CO_2 — 0.5922 г; H_2O — 0.2038 г
$C_{12}H_{20}O_2$.	Вычислено %:	C — 73.47; H — 10.20; O — 16.33
	Найдено %:	C — 73.40; H — 10.29; —

Гидратация двуокиси; получение эритрита

Двуокись была нагрета 12 часов при 115° в трубке с водой, подкисленной бензойной кислотой. Около 10% двуокиси превратилось в густое масло, нерастворимое в воде. Очень возможно, что это масло есть кетогликоль, образовавшийся путем изомеризации под влиянием кислой среды. Остальное количество двуокиси перешло в раствор в виде эритрита. Для очищения я воспользовался его малой растворимостью в горячей воде; при нагревании до 100° почти весь эритрит выделяется в виде маслянистого слоя. Повтор-

ным растворением и осаждением он получен в чистом состоянии. Вода из эритрита удалена длительным нагреванием в вакууме и долгим хранением над серной кислотой. Эритрит представляет бесцветное, густое, почти не текущее вещество; закристаллизовать его не удалось. Строение его:



Это вещество на две метиловые группы богаче лимонэтрита Е. Е. Вагнера. Его можно было бы назвать диметил-4,6-лимонэтритом.

Анализ сожиганием с окисью меди

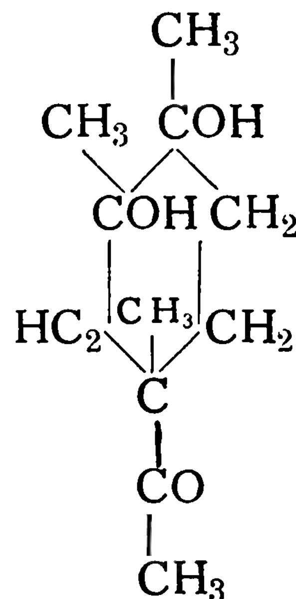
Навеска — 0.2532 г; CO_2 — 0.5726 г; H_2O — 0.2429 г
$C_{12}H_{24}O_4$. Вычислено %: C — 62.07; H — 10.34; O — 27.59
Найдено %: C — 61.67; H — 10.66; —

Гликоль был окислен хамелеоном в водном растворе (в ацетоновом окисление подвигается чрезвычайно медленно). Ожидаемый трикетон выделить не удалось. Получено вещество в хороших кристаллах, но плавящееся очень широко, 155—165°. Альдегидные реакции отсутствуют; фенилгидразин показывает присутствие карбонильной группы.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1301 г; CO_2 — 0.3133 г; H_2O — 0.1178 г
$C_{11}H_{20}O_3$. Вычислено %: C — 66.00; H — 10.00; O — 24.00
Найдено %: C — 65.67; H — 10.06; —

По всей вероятности это кетогликоль строения:



Недостаток материала не позволил произвести дальнейшего окисления до трикетона.

Действие хлористого водорода на димер

Чтобы закончить характеристику димера диизопропенила, приведу еще опыт, который подтверждает родство этого углеводорода с дипентеном. Подобно последнему[1] при насыщении сухим хлористым водородом в сероуглеродном растворе димер присоединяет лишь одну молекулу хлористого водорода; вторая двойная связь относится к нему совершенно индифферентно. Параллельно поставленные опыты с дипентеном из изопрена и димером диизопропенила показали, что присоединение одной молекулы хлористого водорода во втором случае требует вчетверо больше времени, чем в первом. По аналогии с дипентеном хлористый водород должен направиться в боковую цепь. Это соображение заставило и монокиси приписать данное выше строение.

Монохлоргидрат представляет бесцветную жидкость. Т. кип. 122—124° при 17 мм.

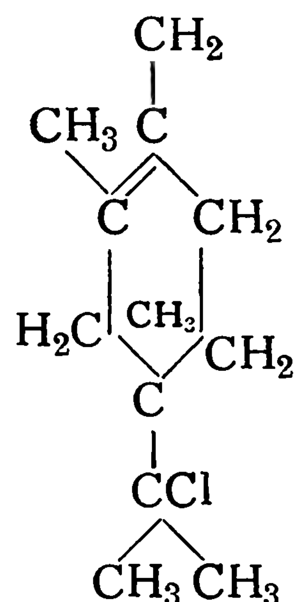
Определение хлора

Навеска — 0.1560 г; AgCl — 0.1110 г
$C_{12}H_{21}Cl$. Вычислено %: Cl — 17.71
Найдено %: Cl — 17.60

---

[1] Ср.: Валлах, А., **245**, 247 (*1888*); **270**, 188 (*1892*).

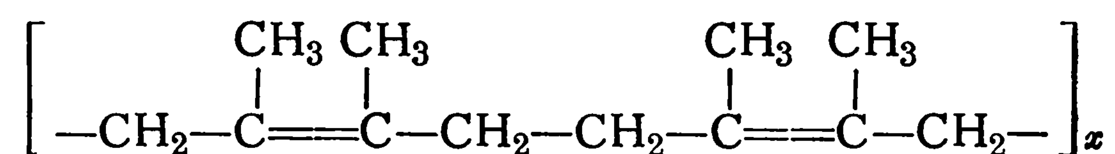
Строение:



Описанный димер из диизопропенила был в руках у нескольких исследователей. Имена Кондакова и Долецкого я упоминал выше. Уже после опубликования моих первых данных о полимеризации диизопропенила[1] появились исследования Ришара, [2] который в общих чертах повторяет высказанные мною положения; он указывает даже на существование равновесия между димерной и полимерной формами — положение, которое было мною развито довольно подробно. Димер был получен Ришаром при пирогенетическом разложении полимера диизопропенила; факт получения димера при этом процессе уже был указан Кондаковым. [67] Оригинально в работе Ришара присоединение двух атомов водорода под влиянием платиновой черни. Водород присоединяется по всей вероятности в боковую цепь.

Исследование полимера диизопропенила

Полимер диизопропенила, так же как и димер, был интересен потому, что положение двойных связей фиксировано метиловыми группами. Предстояло доказать, что полимер имеет такое строение:



[1] ЖРХО, **42**, 949 (*1910*).

[2] C. r., **153**, 116 (*1911*); C., 1911 [II], 953. В статье Ришара имеется неточность: „ . . . il se forme progressivement le dimère visqueux déjà décrit par Couturier et Lebedew". На самом деле я такого димера не описывал, он не существует.

Применение озона, единственного пригодного для этой цели реагента, легко разрешает вопрос. Озонизацию я вел в хлороформе и четыреххлористом углероде при —20°.

3 г полимера в хлороформном растворе озонированы 4 часа; признаком конца реакции служило посинение раствора. Хлороформ отогнан продуванием воздуха при пониженном давлении.

Озонид дважды растворен в уксусноэтиловом эфире и осажден лигроином. От растворителя освобожден в вакууме над серной кислотой и парафином. Он представляет очень густую буроватую жидкость; при быстром нагревании на платиновой пластинке взрывает.

4 г полимера в четыреххлористом углероде проозонированы при соблюдении тех же условий. Озонид отчасти выделяется из раствора в виде желатина, который плавает на жидкости. При удалении растворителя, когда объем жидкости сократился втрое, желатинозный озонид растворился; по удалении растворителя, он был обработан, как в предыдущем случае. Оба образца озонида близки по свойствам, если не тождественны.

Анализ озонида из хлороформа

Навеска — 0.3045 г; CO_2 — 0.6035 г; H_2O — 0.2079
$C_6H_{10}O_3$. Вычислено %: C — 55.38; H — 7.69; O — 36.92
Найдено %: C — 54.05; H — 7.59; —

Анализ озонида из четыреххлористого углерода

Навеска — 0.2000 г; C — 0.3990 г; H_2O — 0.1350 г
Найдено %: C — 54.40; H — 7.50

Озонид из хлороформа разложен водой при нагревании на водяной бане. Почти все переходит в раствор; остается лишь капля бурого масла. Водный раствор насыщен поташем и извлечен эфиром. После отгонки эфира остается жидкость, перегоняющаяся при 185—195°; в остатке немного смолы. Жидкость представляет ацетонилацетон (т. кип. 194°); из 8 г озонида его получено 4.5 г. Ацетонилацетон индивидуализирован температурой плавления оксима (138°) и того кристаллического вещества неизвестной структуры, которое получается при окислении ацетонилацетона азотной кис-

лотой (уд. в. 1.45). В согласии с указанием Ангели [1] это вещество плавится при 128—129°.

Те же результаты получены при исследовании желатинозного озонида.

Полимер диизопропенила и его отношение к озону было исследовано также Гарриесом,[2] который не наблюдал желатинозной формы озонида, но зато нашел два озонида, отличающиеся растворимостью; и тот и другой при разложении дают ацетонилацетон; различие между озонидами не настолько отчетливо, чтобы можно было говорить о различных структурных модификациях полимера.

При действии металлического натрия на диизопропенил Гарриес получил полимер в растворимой и совершенно нерастворимой в обычных растворителях форме. Озонид растворимой формы при разложении образует в некотором количестве ацетонилацетон; главная масса продуктов разложения состоит из других веществ, природа которых не установлена. Гарриес считает натрийдиметилбутадиенкаучук отличным от нормального полимера.

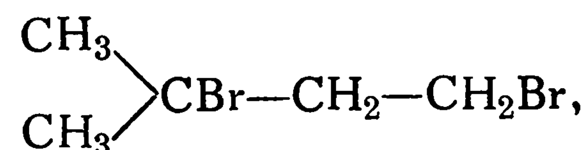
ИЗОПРЕН

Изопрен известен со времен Виллиамса. Он получался пирогенетическим разложением каучука или скипидара. Мокиевский [3] показал, что полученный таким способом изопрен содержит около 50% триметилэтилена и дал способ очищения его через продукты присоединения брома. В лаборатории проф. А. Е. Фаворского был выработан более удобный способ очистки, до сих пор, насколько мне известно, не опубликованный; он удобен и дает очень чистый изопрен. Я подробнее остановлюсь на этом способе, так как изопрен, с которым я работал, был получен по этому способу.

Полученный разложением скипидара сырой изопрен с т. кип. 30—40° приливался к охлаждаемому раствору бромистого водорода в уксусной кислоте. Смесь бромюров осаждалась водой, промывалась, сушилась.

[1] B., **24**, 1305 (*1891*).
[2] A., **383**, 210 (*1911*).
[3] ЖРХО, **30**, 885 (*1898*).

Бромистый амил отгонялся при давлении в 100 мм. При этом давлении он кипит при 52—53°. Остаток, состоящий из бромистого гемдиметилтриметилена перегонялся при минимальном давлении;



т. кип. 80—82° при 23 мм. Дибромид помещался в баллоне с большим избытком измельченного едкого кали.

Баллон снабжен дефлегматором и прямым холодильником. Нагревание на вискозиновой бане до 150°. Изопрен проникает через дефлегматор и, конденсируясь в холодильнике, стекает в приемник; дибромид и образующийся при реакции монобромид удерживаются дефлегматором и стекают обратно на едкое кали. Перегнанный над металлическим натрием изопрен кипит при 34.5—35°.

Определение удельного веса

Вес вещ. при 20.0° — 6.8219 г; вес воды при 4° — 10.0273 г

$$d_4^{20.0} = 0.6803$$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20.0} = 1.42207$	C_5H_8 $\overline{|2}$. Вычислено:	$MR_D = 24.33$
$n_C = 1.41787$	Найдено:	$MR_D = 25.40$
$n_F = 1.43307$	Экзальтация	$= 1.07$
$n_G = 1.44280$		

Гарриес и Нересгеймер[1] наиболее чистому изопрену приписывают такие константы:

$$d_4^{21} = 0.6793;\ d_{21}^{21} = 0.6804$$

$$n_D^{21} = 1.42267$$

$$MR_D = 25.45$$

Я не перечисляю предложенных спссобов получения изопрена; их очень много; они подробно изложены в упоминавшейся уже монографии Кондакова „Синтетический каучук". Судя по публику-

[1] A., **383**, 174 (*1911*).

емым патентам, число способов и вариантов растет непрерывно; очевидно, в этой области идет лихорадочная работа.

Полимеризация изопрена велась в условиях, уже описанных выше при полимеризации диизопропенила. Сырой полимер, полученный нагреванием изопрена, представляет бесцветную вязкую жидкость, состоящую из смеси димеров и полимера. Относительные количества составных частей изменяются с температурой. Полимеризация при комнатной температуре ведет к образованию только полимера — губчатой белой массы, заполняющей весь объем сосуда. Внешний облик этого процесса вполне напоминает таковой для диизопропенила. Различие наблюдается лишь в скорости процесса. Образец изопрена в количестве 35 г был запаян с готовым комочком полимера; комочек медленно стал разрастаться. Через три с лишком года процесс закончился. Образец, в который не был предварительно внесен комочек полимера, сильно загустел, и только к концу второго года в нем появился первый комочек нерастворимого полимера. Через три с лишком года, когда в первой порции процесс уже был закончен, во второй оставалось еще значительное количество жидкости. Этот тип полимеризации изопрена впервые, как было уже упомянуто, описанный Тильден (1892 г.), наблюдался также в лаборатории А. Е. Фаворского.

Губчатая масса, полученная как из изопрена, так и из диизопропенила, неоднородна: часть ее при извлечении эфиром, ацетоном, хлороформом переходит в раствор; количество растворимого полимера со временем уменьшается.

Исследование димеров изопрена

Если полимеризацию изопрена вести при умеренном нагревании, не переходя 150°, то смесь димеров, освобожденная от полимера перегонкой при 8—15 мм, кипит в пределах приблизительно пятнадцати градусов. Если при полимеризации изопрена взять высокую температуру, градусов 300, то температурные пределы кипения жидкой части значительно расширяются, по всей вероятности от примеси продуктов разложения полимера. Фракционированной перегонкой выделены два димера.

Дипентен

Высшая фракция представляет дипентен — углеводород всесторонне исследованный; лично для меня представлял интерес вопрос об однородности этого вещества. Предстояло решить, во-первых, содержит ли этот углеводород подмесь олефинового терпена с тремя двойными связями и сопряженной системой двойных связей; во-вторых, содержит ли он подмесь карвестрена. Оба эти вопроса были разрешены в отрицательном смысле: таких подмесей не оказалось. Этот результат, как было указано выше, сыграл существенную роль при рассмотрении механизма процесса полимеризации.

Я упоминал также, что близость точек кипения двух димеров изопрена заставляла сомневаться в возможности достигнуть абсолютного разделения. Применяя дефлегматор в 12 шариков, высотою в $^3/_4$ м, и закутав его в вату, я в три-четыре перегонки достигал предела, дальше которого сужение точек кипения не подвигается. Из 53 г сырого димера я получил при 8.5 мм следующие фракции:

I.	43—44°	7 г
[II + III + IV].	44—58°	6 г
V.	58—59.5°	35 г
	Сумма	48 г

Перегнанный над металлическим натрием дипентен имеет следующие свойства: т. кип. 58° при 9.5 мм [68] и 174—175° при 760 мм.

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 7.6260 г; вес воды при 0° — 8.8601 г
Вес вещ. при 20.0° — 7.4904 г

$$d_0^0 = 0.8607; \quad d_0^{20.0} = 0.8454$$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{19.7} = 1.47428$ $C_{10}H_{16}$ $|\overline{2}$. Вычислено: $MR_D = 45.24$

$n_C = 1.47069$ Найдено: $MR_D = 45.23$

$n_F = 1.48211$

$n_G = 1.48887$

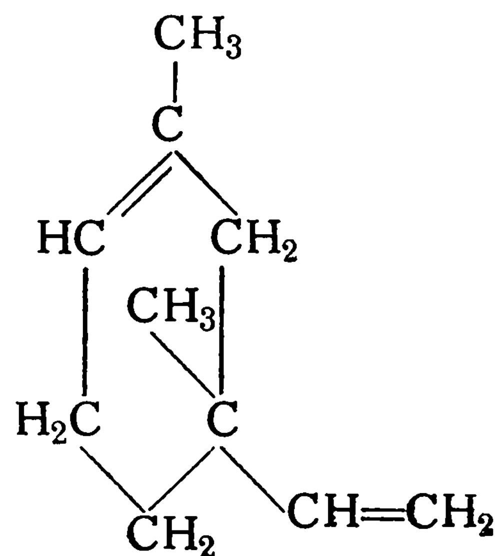
Дальнейшее исследование было направлено к тому, чтобы в производных найти признаки неоднородности.

Полученный гидрогенизацией с платиновой чернью ментан нацело перегонялся 172—174°: монохлоргидрат, полученный по Валлаху,[1] без остатка перешел при 105—107° при 24 мм. И в том и другом случаях исходный материал представляется однородным.

Получение кристаллических продуктов от присоединения двух молекул бромистого водорода и брома дает некоторые указания на присутствие незначительного количества примеси, повидимому, низкокипящего димера (см. стр. 35).

Диметил-1,3-этенил-3-циклогексен-6

Большой интерес представляет низкокипящий димер из изопрена. Путем теоретических соображений, приведенных в предыдущей главе, я пришел к выводу, что этот углеводород представляет диметил-1,3-этенил-3-циклогексен-6.



Для подтверждения его структуры было бы достаточно доказать, что этот углеводород

1) имеет скелет отличный от скелета дипентена,

2) имеет две двойные связи,

3) при окислении дает кетодиальдегид или отвечающую ему кислоту,

4) имеет заместителей в метаположении.

---

[1] A., **270**, 188 (*1892*).

Первые три положения можно считать доказанными; подтвердить четвертое мне не удалось; для этого понадобилось бы такое количество материала, каким я располагать не мог. Разработанная выше схема, подтвержденная изучением других представителей ряда дивинила, дает, мне думается, право приписать ему эту структуру.

Физические свойства: это бесцветная жидкость ароматического запаха, отличного от запаха дипентена; т. кип. 160—161° при 760 мм и 44° при 9 мм.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1053 г; CO_2 — 0.3410 г; H_2O — 0.1125 г
$C_{10}H_{16}$. Вычислено %: C — 88.24; H — 11.76
Найдено %: C — 88.10; H — 11.85

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 7.8835 г; вес воды при 0° — 9.2950 г
Вес вещ. при 20.0° — 7.7434 г
$d_0^0 = 0.8481$; $d_0^{20.0} = 0.8331$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{19.7} = 1.46581$ $C_{10}H_{16}$ |$\overline{2}$ Вычислено: $MR_D = 45.24$
$n_C = 1.46230$ Найдено: $MR_D = 45.20$
$n_F = 1.47204$
$n_G = 1.47964$

Присоединение брома в эфирном или хлороформном растворе при —20° сопровождается выделением бромистого водорода. Тетрабромид жидок. Ближе он не был исследован, так как очистке не поддается.

Бромистый водород присоединен в уксуснокислом растворе. Дигидробромид кристаллизуется после продолжительного хранения. Т. пл. 34—35°, но первые признаки плавления заметны уже при 25°.

Определение брома по Кариусу [69]

Навеска — 0.1324 г; AgBr — 0.1668 г
$C_{10}H_{18}Br_2$. Вычислено %: Br 53.69
Найдено %: Br 53.60

Гидрогенизация. Получение диметил-1,3-этил-2-циклогексана

Присоединение водорода произведено в присутствии платиновой черни в приборе Ипатьева для больших давлений. Давление водорода 70 атм. Гидрогенизация сопровождается большим тепловым эффектом и почти заканчивается в 10—15 минут. При постоянном взбалтывании углеводород выдержан в приборе сутки.

Перегнанный над натрием продукт гидрогенизации кипит при 163—164.5° (760 мм). Температура кипения ниже таковой для ментана. Последний кипит, по моим данным, при 172—174°.

Это обстоятельство указывает на то, что низкокипящий димер из изопрена имеет строение, отличное от строения дипентена.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1991 г; CO_2 — 0.6257 г; H_2O — 0.2589 г

$C_{10}H_{20}$. Вычислено %: C — 85.71; H — 14.29

Найдено %: C — 85.69; H — 14.44

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 4.0591 г; [вес воды при 4°—4.9914 г]

Вес вещ. при 20.0° — 3.9879 г

$d_4^0 = 0.8132$; $d_4^{20.0} = 0.7990$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20.0} = 1.44112$ $C_{10}H_{20}$. Вычислено: $MR_D = 46.03$

Найдено: $MR_D = 46.28$

Действие озона на диметил-1,3-этенил-3-циклогексен-6

Озон, как и для димеров из дивинила и диизопропенила, не дает хороших результатов; озонид при разложении почти нацело переходит в вязкие продукты уплотнения. Однако некоторые указания на структуру углеводорода все же извлечь можно.

Озонизация в хлороформе при соблюдении обычных условий; озонид растворим в хлороформе; он очищен двукратным растворением в уксусноэтиловом эфире и осаждением лигроином.

Озонид очень напоминает озониды димеров диизопропенила и дипентена: он представляет аморфное, твердое, пенистое тело. Выдержан в эксикаторе над серной кислотой и парафином.

Анализ сожиганием с окисью меди

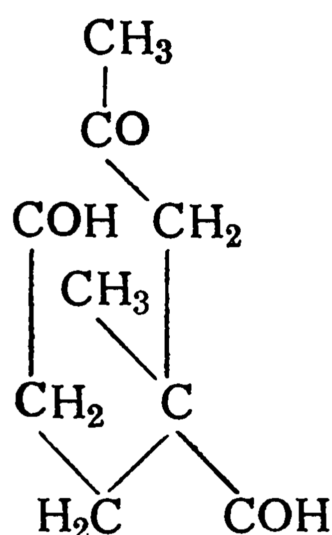
Навеска — 0.1110 г; CO_2 — 0.2064 г; H_2O — 0.0719 г
$C_{10}H_{16}O_6$. Вычислено %: C — 51.72; H — 6.89; O — 41.38
Найдено %: C — 50.70; H — 6.48; —

Получающееся при разложении озонида масло извлечено водой при кипячении. Водный раствор показывает альдегидные реакции; он окислен влажной окисью серебра. Подкисленный раствор извлечен эфиром; получено очень мало кислоты в виде вязкой жидкости. Анализ отвечает ожидаемой кетодикарбоновой кислоте, хотя и нечистой; закристаллизовать и очистить не удалось.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.0932 г; CO_2 — 0.1758 г; H_2O — 0.0621 г
$C_9H_{14}O_5$. Вычислено %: C — 53.46; H — 6.93; O — 39.61
Найдено %: C — 51.47; H — 7.40; —

Числа анализа позволяют думать, что это вещество представляет α-метил-α-ацетонилглутаровую кислоту, образовавшуюся путем окисления кетодиальдегида



Окисление гидроперекисью бензоила. Получение двуокиси и эритрита

Вышеприведенными данными исчерпываются доказательства, которые я в настоящее время могу привести в пользу предложенной формулы. Я считаю их недостаточными. Предпринятое мною изучение продуктов окисления этого углеводорода пока не дало хороших результатов. Мне не удалось пока разделить и индивидуализировать те кислоты, которые получаются при окислении этого углеводорода хамелеоном и гидроперекисью бензоила.

Для более полной характеристики этого углеводорода привожу некоторые данные, полученные при реакции с гидроперекисью бензоила.

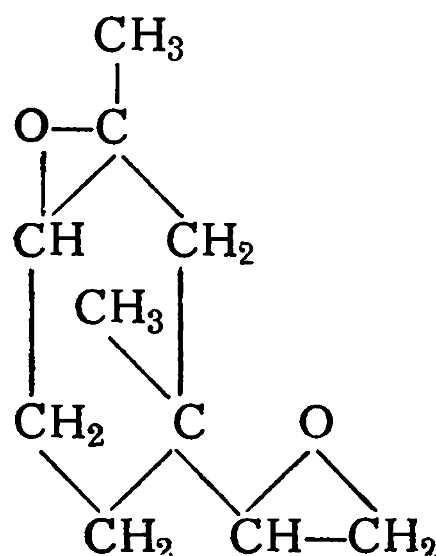
Реакция окисления гидроперекисью бензоила сопровождается слабым разогреванием. Из 15 г углеводорода было получено 1.5 г моноокиси, кипящей 68—70° при 15 мм. Это жидкость камфарного запаха. Двуокиси получено 8 г. Т. кип. 108—109° при 15 мм. В остатке около 5 г вязкой, не перегоняющейся без разложения жидкости.

Двуокись — жидкость ароматического запаха.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.2001 г; CO_2 — 0.5111 г; H_2O — 0.1702 г
$C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено %: C — 69.77; H — 9.30; O — 20.93
Найдено %: C — 69.65; H — 9.45; —

Строение:



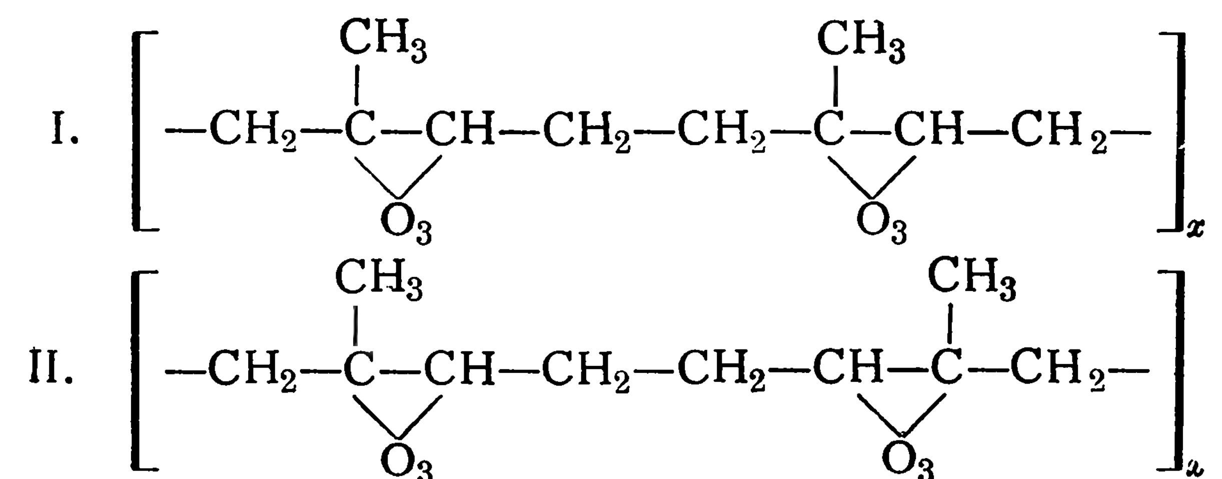
Двуокись гидратируется водой, подкисленной следами серной кислоты, чрезвычайно бурно. Получающийся эритрит освобожден от воды отгонкой в вакууме. Эритрит не кристаллизуется; часть его, взятая для анализа, долго выдерживалась в вакууме над серной кислотой.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.2035 г; CO_2 — 0.4367 г; H_2O — 0.1852 г
$C_{10}H_{20}O_4$. Вычислено %: C — 58.82; H — 9.80; O — 31.38
Найдено %: C — 58.52; H — 10.10; —

Исследование полимера изопрена

При исследовании полимера я преследовал две задачи: во-первых, показать, что полимер изопрена тождествен с природным каучуком по отношению к озону; во-вторых, решить вопрос о том, образуется ли при полимеризации изопрена второй теоретически мыслимый изомер полимера. Озониды этих двух форм должны иметь такое строение:



Первый, отвечающий природному каучуку, при разложении озонида дает левулиновый альдегид, левулиновую кислоту и перекись левулинового альдегида. Все эти вещества были обнаружены.

Второй изомер должен был бы образовать янтарный альдегид, янтарную кислоту и ацетонилацетон. При исследовании продуктов разложения озонида ни одно из этих веществ найдено не было.

Полимер изопрена, освобожденный от димеров отгонкой последних при 8—12 мм, был растворен в эфире и осажден спиртом. По удалении растворителя в вакууме полимер растворен в хлороформе и проозонирован при —20°. Озонид растворим в хлороформе. По удалении растворителя озонид очищен обычным путем (уксусноэтиловый эфир, лигроин). Озонид представляет весьма вязкую жидкость. При нагревании взрывается.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1665 г; CO_2 — 0.3096 г; H_2O — 0.1081 г

$C_5H_8O_3$. Вычислено %: C — 51.72; H — 6.89; O — 41.38

Найдено %: C — 50.71; H — 6.50; —

Озонид разложен водой при нагревании на водяной бане. В раствор не переходит лишь очень малая доля, остающаяся в виде капельки вязкого масла. Водный раствор насыщен содой и извлечен эфиром.

После отгонки эфира остается слегка желтое масло, в котором выделяются кристаллы перекиси левулинового альдегида (т. пл. 197°). Отфильтрованное от них масло при 33 мм перегналось при 85—91°; в остатке около 5% вязкой жидкости, которая без разложения не перегоняется.

Вещество 85—91° при новой перегонке кипело при 89—91°, не оставляя вышекипящей фракции, в которой можно было бы ожидать ацетонилацетона.

Фракция 89—91° представляет чистый левулиновый альдегид.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1670 г; CO_2 — 0.3667 г; H_2O — 0.1217 г
$C_5H_8O_2$. Вычислено %: C — 60.00; H — 8.00; O — 32.00
Найдено %: C — 59.87; H — 8.10; —

Влажной окисью серебра альдегид окислен в левулиновую кислоту. Т. пл. 33°. Фенилгидразон плавится при 107—108°.

Водный раствор, оставшийся после удаления альдегида, подкислен и извлечен эфиром. После отгонки эфира остается левулиновая кислота. Анализ показал, что вещество чисто; янтарной кислоты не обнаружено.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1802 г; CO_2 — 0.3398 г; H_2O — 0.1153 г
$C_5H_8O_3$. Вычислено %: C — 51.66; H — 6.90
Найдено %: C — 51.42; H — 7.11

Полученные результаты показывают, что полимер изопрена имеет то же строение, что и природный каучук, и что второй мыслимый изомер полимера не образуется в доступных исследованию количествах.

Результаты этих исследований в кратком очерке были опубликованы в „Журнале Русского физико-химического общества" в 1909 (**41**, 1818 и след.) и 1910 гг. (**42**, 949 и след.). В 1911 г. Гарриес[1] опубликовал исследование полимера изопрена, в котором

[1] A., **383**, 196 (*1911*).

он приходит к тем же результатам. Полученный им в присутствии металлического натрия полимер не тождественен с полимером, образующимся в отсутствии катализатора. [70]

К ВОПРОСУ О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ РЯДА ДИВИНИЛА

Изучая полимеризацию производных дивинила, я ограничивался лишь простейшими представителями ряда с целью упростить первые шаги в исследовании этой пока новой области. В настоящее время мною исследуются более сложные члены ряда с открытой цепью — мирцен, фенилбутадиен, циклические — циклопентадиен и циклогексадиен-1,3 а также те, которые полимеризуются лишь при высокой температуре, когда можно ожидать наступления изомеризационных процессов.

Эта серия исследований еще не закончена, поэтому в настоящее время я ограничиваюсь немногими фактическими данными и теми соображениями, которые сами собой напрашиваются, как вывод из полученных выше результатов.

ДИИЗОКРОТИЛ

Диизокротил был приготовлен согласно указаниям Пржибытека[1] действием металлического натрия на бромистый изокротил в эфирном растворе. Сырой диизокротил был заморожен. Кристаллы были отжаты от жидкого изомера на морозе. Они плавились при 11°. Перегнанный над металлическим натрием углеводород кипит 75° при 100 мм.

Согласно частному сообщению А. Е. Фаворского, этот углеводород при хранении превращается в воскообразное тело. Мне не пришлось наблюдать образования этой формы полимера.

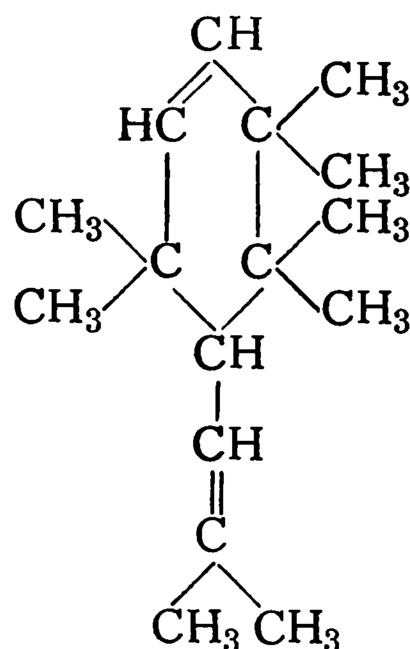
Из всех исследованных мною углеводородов диизокротил полимеризуется наиболее трудно. За 90 суток нагревания при 150° образовались лишь следы полимера. Диизокротил после этого со-

[1] ЖРХО, **20**, 508 (*1888*).

хранил свою первоначальную температуру кипения, что указывает на отсутствие процессов изомеризации. При 250° полимеризация протекает еще очень медленно. Вследствие этого пришлось еще поднять температуру нагрева. За 10 суток нагревания при 290° заполимеризовалось 50% углеводорода. Применение такой высокой температуры сопряжено со значительными неудобствами. С одной стороны, она вызывает частичную изомеризацию димера, с другой — обусловливает разложение полимера. Этим обстоятельством объясняется то, что диизокротил, который в силу симметричности частицы должен был бы образовать однородный димер и полимер, в действительности не дает той отчетливости свойств продуктов полимеризации, которая характеризовала дивинил и диизопропенил.

Димер кипит довольно широко — от 123 до 133° при 24 мм. Рядом фракционированных перегонок получен димер с т. кип. 130—132° при 24 мм. Нижекипящих фракций 122—130° около 5%.

Согласно схеме, димер представляет гексаметил-2,2,3,3,5,5-изокротил-4-циклогексен-6:



или продукт его изомеризации под влиянием высокой температуры. Это — жидкость со слабым запахом.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.2579 г; CO_2 — 0.8228 г; H_2O — 0.2976 г

$C_{16}H_{28}$. Вычислено %: С — 87.27; Н — 12.73

Найдено %: С — 87.02; Н — 12.83

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 4.3091 г; вес воды при 4° — 4.9908 г
Вес вещ. при 20.0° — 4.2379 г

$$d_4^0 = 0.8634; \quad d_4^{2.00} = 0.8491$$

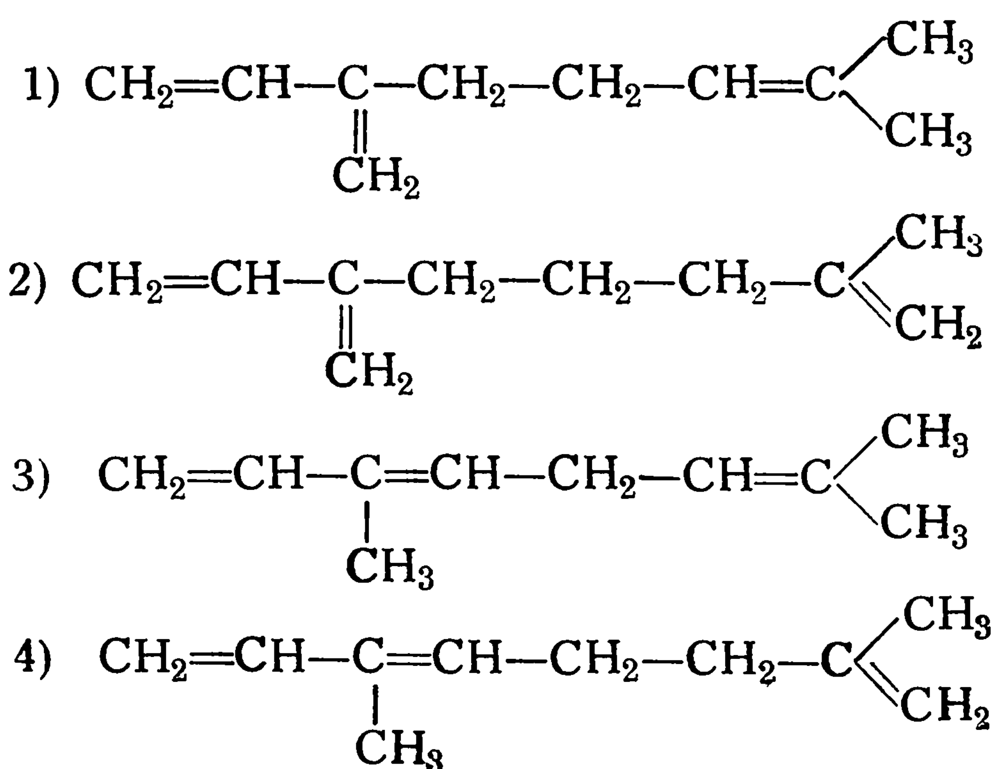
Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20.0} = 1.47751$ $C_{16}H_{28}|\overline{2}$. Вычислено: $MR_D = 72.86$
$n_C = 1.47452$ Найдено: $MR_D = 73.28$
$n_F = 1.48757$
$n_G = 1.49120$

Полимер не представляет свойств обычных для полимеров углеводородов этого ряда; это жидкость консистенции глицерина, желтоватого цвета, представляющая смесь продуктов разрушения полимера высокой температурой. Выделить полимер в чистом состоянии не удалось. Получение чистой формы, вероятно, удастся осуществить, применяя действие ультрафиолетовых лучей. [71]

МИРЦЕН

Строение этого углеводорода с достоверностью не установлено. По всей вероятности он представляет смесь по крайней мере двух изомеров; но возможно, что их больше. Возможно совместное присутствие четырех изомеров:



Сумма сведений, имеющихся в настоящее время,[1] не дает возможности ответить на вопрос, какие и в каком количестве изомеры составляют то вещество, которое носит название мирцена. Трудность осветить этот вопрос усугубляется присутствием сопряженной системы, которая ведет себя ненормально при реакциях окисления, как то показали исследования озонидов Гарриесом и окисей Прилежаевым. Мне думается, решение задачи упростится изучением димерных и полимерных форм этого вещества, в которых сопряженные системы отсутствуют.

Мирцен я получил согласно указаниям Повера и Клебера из „Bayöl" от Шиммеля. Полученное после обработки щелочью масло при перегонке дает следующие фракции (9 мм).

I. 50—52° около $^3/_4$ перегона
II. 52—55° около $^1/_4$ перегона
III. 55—70° ничтожно мало

В остатке около 35% высококипящих продуктов.

После нескольких последовательных перегонок с дефлегматором в 6 шариков[2] получена главная фракция 56—57° при 12 мм.

Константы определены тотчас после перегонки над металлическим натрием в струе азота.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1901 г; CO_2 — 0.6145 г; H_2O — 0.2022 г
$C_{10}H_{16}$. Вычислено %: C — 88.24; H — 11.76
Найдено %: C — 88.14; H — 11.79

Определение удельного веса

Вес вещ. при 20.0° — 8.0225 г; вес воды при 4° — 10.0512 г

$$d_4^{20.2} = 0.7982$$

Повер и Клебер дают $d = 0.8023$ (температура не указана)

[1] Mittmann, Ar., **227**, 529 (*1889*). — Power, Kleber, Pharm. R. (N. J.), **60** (*1895*). Реф.: **Земмлер**. Aeterischen Oele, **1**, 355. — Barbier, C. r., **132**, 1048; Bl., III, **25**, 687 (*1901*). — Semmler, B., **34**, 3122 (*1901*).

[2] Дефлегматор Н. Н. Соковнина. Отличается от дефлегматоров обычного типа тем, что шейки между шариками сильно сужены; вследствие этого флегма в них задерживается без сетки; хорошее промывание пара; действие дефлегматора прекрасное.

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20.0} = 1.47065$	$C_{10}H_{16}$ $\overline{	3}$. Вычислено:	$MR_D = 46.95$
$n_C = 1.46675$	Найдено:	$MR_D = 47.59$
$n_F = 1.48055$	Экзальтация	$= 0.64$
$n_G = 1.48905$		

Повер и Клебер, а также Земмлер нашли:

$$n_D = 1.4673;\ MR_D = 47.1$$

Сравнение полученных мною констант с константами Повера, Клебера и Земмлера показывает, что мирцен, бывший у этих авторов, с одной стороны, и у меня, с другой, не тождественны. В особенности это видно на величине экзальтации. Согласно Земмлеру, мирцен оптически нормален; я получил довольно большую величину экзальтации, что отвечает присутствию сопряженной системы.

Дальнейшее исследование показало, что мирцен, бывший у меня в руках и который я считаю более чистым, чем мирцен Повера и Земмлера, все же содержит некоторое количество циклических углеводородов. Надо думать, что абсолютно чистый мирцен обнаружит еще бóльшую оптическую экзальтацию, чем та, которая получена мною.

Присутствие неполимеризующихся изомеров было констатировано при исследовании скорости полимеризации мирцена. Кривая скорости (см. далее рис. 1, кривая *8*) имеет ненормальный побег; она становится параллельной оси абсцисс, когда количество заполимеризовавшегося вещества достигает 82.5%. Остающийся мономер в количестве 17.5% далее не полимеризуется; следовательно, это — не мирцен.

За 12 суток нагревания при 150° процесс полимеризации закончен. Сырой полимер представляет бесцветную жидкость, вязкую, но несколько жиже глицерина.

При перегонке под пониженным давлением получено:

Мономера 63—67° при 18 мм	17.5%
Димера 183—185° при 10 мм	56.8
Полимера	25.7

Полученный обратно мономер не представляет мирцена; по запаху напоминает лимонен; с водной сернистой кислотой не дает мути. При перегонке над металлическим натрием получены при 16 мм следующие фракции из общего количества 5.7 г:

I. 60—61.5° 0.9 г
II. 61.5—65° 0.5 г
III. 65—65.5° 3.7 г

Итак, оставшийся незаполимеризованным мономер представляет смесь двух веществ:

Первая фракция
Температура кипения 60—61.5° при 16 мм.

Определение удельного веса

Вес вещ. при 20.0° — 0.8516 г
Вес воды при 4° — 1.0148 г
$d_4^{20.0} = 0.8392$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20.0} = 1.46611$ $C_{10}H_{16}|\overline{\overline{2}}$. Вычислено: $MR_D = 45.24$
$n_C = 1.46270$ Найдено: $MR_D = 44.90$
$n_F = 1.47334$
$n_G = 1.47974$

Третья фракция
Температура кипения 65—65.5° при 16 мм.

Определение удельного веса:

Вес вещ. при 20.0° — 2.5365 г
Вес воды при 4° — 3.0415 г
$d_4^{20.0} = 0.8340$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20.0} = 1.47133$ $C_{10}H_{16}|\overline{\overline{2}}$. Вычислено: $MR_D = 45.24$
$n_C = 1.46774$ Найдено: $MR_D = 45.61$
$n_F = 1.47922$
$n_G = 1.48613$

Константы показывают, что оба углеводорода представляют циклические изомеры мирцена. Весьма вероятно, что они возникают путем изомеризации мирцена. Вышекипящий констатирован мною в „Bayöl“; низший кипит так близко к мирцену, что отделить его путем перегонки невозможно. Эти результаты находятся в полном соответствии с данными Миттманна, который, кроме мирцена, нашел в „Bayöl“ еще два терпена. В одном из них он видит сходство с пиненом, в другом — с дипентеном.

Я воздерживаюсь пока высказывать определенное мнение о строении циклических изомеров.

Попытка получить чистый мирцен, переходя через соединение с сернистым ангидридом, окончилась неудачей. Соединение с сернистым ангидридом представляет белое аморфное тело, которое при перегонке не возвращает мирцена, а дает продукты высокого частичного веса.

При взбалтывании с сернистой кислотой часть мирцена изомеризуется в циклические изомеры. Весьма вероятно, что тот же процесс изомеризации имеет место и при нагревании до 150°. Содержание циклических изомеров в количестве 17.5%, обнаруженное после полимеризации, может поэтому быть больше, чем в самом мирцене. Во всяком случае, присутствие их в „чистом“ мирцене несомненно.

Димер из мирцена

Полимеризация мирцена была уже затронута Гарриесом.[1] Нагревая мирцен до 300° в трубке, Гарриес получил димирцен, кипящий от 160 до 200° при 13 мм. Такие широкие пределы объясняются слишком высокой температурой нагрева.

Полимеризуя мирцен при 150° и подвергая перегонке сырой полимер, я выделял димер, кипящий в пределах двух градусов. В остатке — полимер консистенции глицерина.

При вторичной перегонке димер нацело перегоняется 183—184° при 10 мм.

---

[1] B., **35**, 3264 (*1902*).

Перегнанный над металлическим натрием димер мирцена имеет константы:

Определение удельного веса

Вес вещ. при 20.0° — 8.7907 г
Вес воды при 4° — 10.0311 г
$d_4^{20.0} = 0.8763$

Определение молекулярного лучепреломления

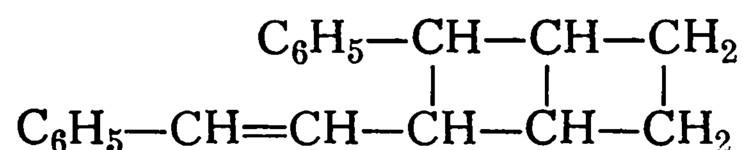
$n_D^{20.1} = 1.49859$ $C_{20}H_{32}$ |$\overline{4}$. Вычислено: $MR_D = 90.51$
$n_C = 1.49568$ Найдено: $MR_D = 91.01$
$n_F = 1.50668$
$n_G = 1.51606$

Димер представляет циклический углеводород с четырьмя двойными связями. Структура пока остается не установленной.

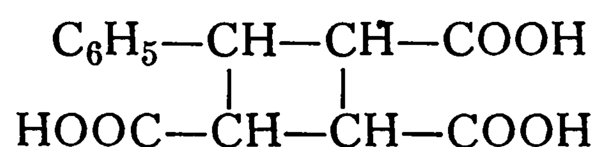
Полимер мирцена представляет вязкую жидкость. При действии озона получается смесь продуктов, изучение которых еще не закончено.

ФЕНИЛ-1-БУТАДИЕН-1,3

Этот углеводород полимеризуется с необыкновенной легкостью. При полимеризации образуются димер и полимер. Димер исследовался Рибером,[1] который придает ему формулу:

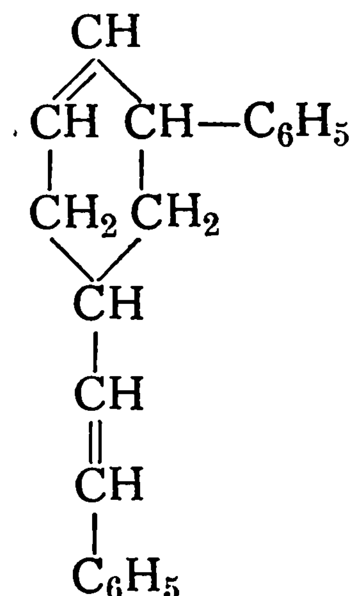


При окислении хамелеоном Рибер получил бензойную кислоту и трехосновную кислоту, которой он приписывает состав $C_{13}O_{12}O_6$ и строение

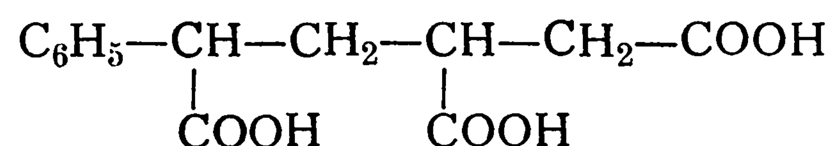


[1] B., **37**, 2272 (*1904*).

Согласно моей схеме, димер имеет строение



а кислота



т. е. она на два атома водорода богаче.

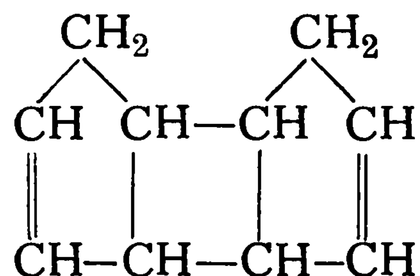
Для $C_{13}H_{12}O_6$ требуется	%:	C — 59.06; H — 4.59
„ $C_{13}H_{14}O_6$ „	%:	C — 58.62; H — 5.30
Рибер нашел	%:	C — 58.72; H — 5.50

Из изложенного видно, что именно предложенная мною формула димера отвечает анализу кислоты, сделанному Рибером. Некоторые аномалии в скорости полимеризации этого углеводорода заставляют меня пока воздержаться от более детального разбора данных Рибера. Исследование полимеризации этого углеводорода не закончено.

ЦИКЛОПЕНТАДИЕН

Исследование Штоббе[1] показало, что этот углеводород полимеризуется настолько быстро, что удержать в мономерном состоянии его можно лишь при сильном охлаждении.

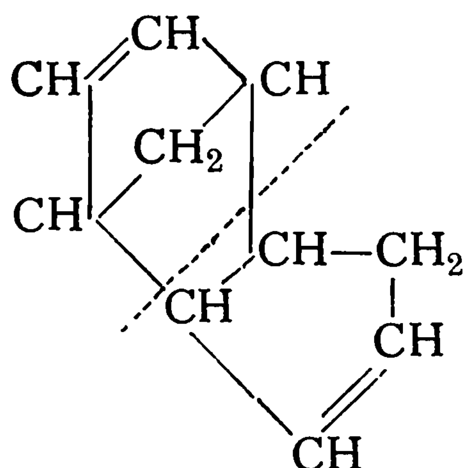
Димерной форме, как известно, придается такое строение:[2]



[1] A., **391**, 151 (*1912*).

[2] Кремер и Спилькер, B., **29**, 553 (*1896*).

Эта формула недостаточно обоснована, хотя, конечно, мыслима. Если тип полимеризации углеводородов с открытой цепью сохраняется и для циклических, димер циклопентадиена должен иметь такую формулу:



Эта формула, как одна из возможных, была предложена Виландом.[1]

В настоящее время я исследую продукты, получающиеся при окислении димера хамелеоном, рассчитывая этим путем притти к установлению структуры димера.

При полимеризации циклогексадиена-1,3 получается димер и полимер; продукты полимеризации исследуются в том же направлении, что и для циклопентадиена. Исследование этих двух циклических представителей ряда дивинила даст указание, применима ли схема и к циклическим представителям ряда.

Глава IV

ОЧЕРК ПОЛИМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА АЛЛЕНА

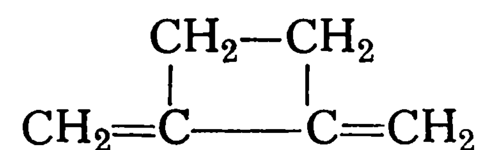
Алленовые углеводороды полимеризуются с чрезвычайной легкостью; это свойство для них еще более характерно, чем для углеводородов ряда дивинила. В то время как одни из углеводородов этого последнего ряда полимеризуются настолько легко, что удержать их в мономерном состоянии можно лишь очень короткое время, другие, как напр. диизокротил, могут быть заполимеризованы лишь при длительном нагревании до высокой температуры (250—300°). В ряду аллена нет таких резких различий; все четыре изу-

[1] B., **39**, 1492 (*1906*).

ченные представителя этого ряда полимеризуются со скоростями, колеблющимися в узких пределах.

Углеводороды ряда аллена представляют новый тип полимеризации, совершенно отличный от вышеописанного. Полимерные формы алленовых углеводородов принадлежат к производным циклобутана. Характерен следующий отличительный признак этих двух типов полимеризации: аллены дают непрерывный ряд форм от ди- до гексамера; гексамер, повидимому, является конечным членом в ряду полимерных форм, образующихся собственно по алленовому типу; производные дивинила дают димер и полимер большого частичного веса; скачок между этими двумя членами не заполнен рядом промежуточных форм.

Однако такое резкое отличие может быть проведено лишь для идеального случая. В действительности процесс полимеризации углеводородов ряда аллена осложняется переходами к типу полимеризации углеводородов ряда дивинила. Этот переход осуществляется двумя путями. Во-первых, алленовые углеводороды сравнительно легко изомеризуются в производные дивинила; в результате при подходящих условиях, когда изомеризация происходит с достаточной скоростью, одновременно текут процессы полимеризации по двум типам: алленовому и дивиниловому. Во-вторых, димерные формы алленовых углеводородов представляют циклические производные дивинила. Димер аллена, напр., имеет такую структуру:



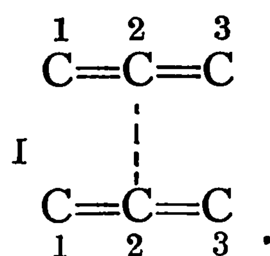
Полимеризуясь с чрезвычайной легкостью, он по типу дивинила образует димер (относительно аллена тетрамер) и полимер. Таким образом, сырой полимер, напр. аллена, ни в коем случае не может служить вещественным выражением тех процессов, которые принадлежат собственно алленовому типу полимеризации. Только предварительное изучение типа полимеризации ряда дивинила дало возможность разобраться в той сложной смеси веществ, которая получается как результат полимеризации алленовых углеводородов и, в особенности, самого аллена.

Выше я упоминал, что способность полимеризоваться — свойство чрезвычайно характерное для алленовых углеводородов. Между тем, это свойство не вошло, так сказать, в обиход обычных знаний химика, как это случилось для ряда дивинила, хотя исследователи, получившие алленовые углеводороды (Фаворский,[1] Ипатьев[2]), указывают на присущую им способность уплотняться выше 160°, а Бушарда и Беркенгейм непосредственно наблюдали полимеризацию несимметричного диметилаллена. Объясняется это главным образом тем обстоятельством, что при комнатной температуре алленовые углеводороды полимеризуются с такой медленностью, что нужны годы для того, чтобы образовалось заметное количество полимера. Температурный коэффициент скорости значительно больше, чем для производных дивинила; при 150° аллены полимеризуются приблизительно с той же скоростью, что изопрен и диизопропенил.

При изучении механизма процесса я опираюсь на допущение, что частицы принимают участие в соединении вначале одной лишь точкой и что это соединение направляется двумя причинами: величиной сродства у ненасыщенных атомов и полярностью.

В группе аллена C=C=C средний атом углерода двухвалентен, крайние трехвалентны; средний наиболее ненасыщен. Поэтому надо ждать соединения частиц средними атомами, если полярность играет подчиненную роль. Это последнее обстоятельство подтверждается изучением димеров несимметричного диметилаллена. Веское подтверждение того обстоятельства, что в первую фазу соединение частиц алленов происходит при посредстве центральных атомов, получается из изучения скоростей полимеризации. Обсуждение этого вопроса я откладываю до одной из последующих глав.

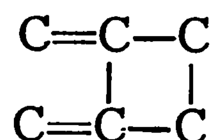
Две частицы образуют такой комплекс:



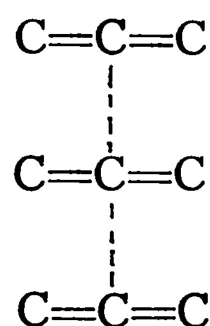
[1] ЖРХО, **29**, 78 (*1897*).

[2] ЖРХО, **30**, 191 (*1898*).

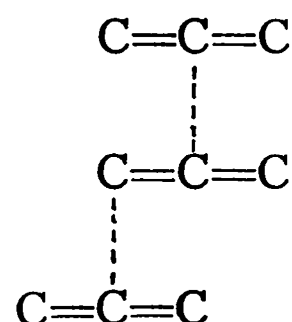
дальнейшим насыщением сродств в точках 1,1 или 3,3 образуется димер



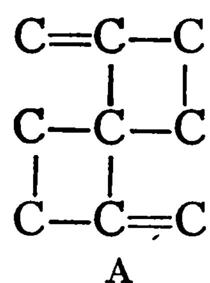
На этой фазе процесс не останавливается: образуется тример. Так как в парном комплексе I центральные атомы стали трехвалентными, возникает вопрос, куда присоединится центральный атом третьей частицы — к среднему или одному из крайних атомов парного комплекса I? В первом случае образовался бы тройной комплекс

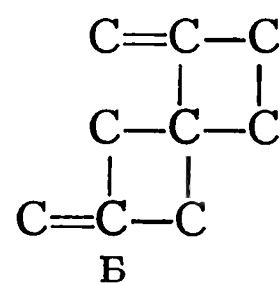


а во втором —



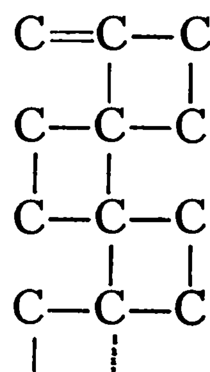
После завершения процесса образования частицы получились бы следующие две формы:





Форма Б казалась мне более вероятной на основании следующих соображений: средние атомы двух частиц, как наиболее ненасыщенные, взаимно утилизировали бы так много сродства, что после образования парного комплекса I, сделавшись уже трехвалентными, должны были бы оказаться более насыщенными, чем крайние атомы; присоединение должно было бы направиться к крайнему атому парного комплекса.

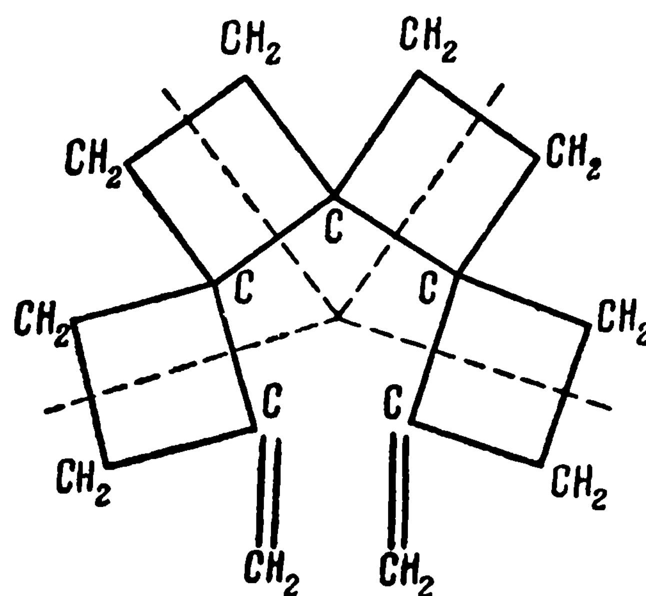
Однако количественное определение кислот, образующихся при окислении полимерных форм аллена, показало, что первоначальный тип соединения центральными атомами сохраняется. Полимерные формы алленовых углеводородов построены по типу А.



Объяснение этому факту можно было бы найти путем допущения, что в парном комплексе I на связь центральных атомов вначале тратится лишь небольшая доля сродства, и центральные атомы в этой фазе продолжают быть наиболее ненасыщенными.

Строя модели полимерных форм, легко убедиться в том, что возможны два типа пространственного расположения.

Тип циклический. Центральные атомы алленов располагаются кольцеобразно в одной плоскости, а четырехчленные кольца — попеременно то по одну, то по другую сторону этой основной плоскости. Для пентамера кольцо центральных алленовых атомов должно быть почти замкнутое. Принимая в расчет пространственное расположение, пентамер надо изобразить таким образом:



(пунктир разделяет молекулы аллена).

Согласно теории Байера, у пятичленного кольца натяжение имеет положительную величину, измеряемую отклонением от нормы

на $+0°44'$. Отсюда следует, что при незамкнутой цепи конечные атомы раздвинуты больше, чем то требуется для пятичленного кольца. Большое натяжение четырехчленных колец имеет тенденцию это кольцо выпрямить; вследствие этого конечные атомы должны раздвинуться еще дальше. Является возможность внедрения шестой молекулы аллена.

Здесь лежит предел. Образование гептамера или невозможно, или, если и возможно по условиям натяжения, то может происходить лишь в очень малых количествах. Невозможность образования гептамера тем более вероятна, что уже образование гексамера, судя по количеству, совершается с некоторым трудом сравнительно с пентамером. Гептамер мною не был обнаружен.

Тип спиральный. Центральные атомы алленовых групп расположены по спирали приблизительно таким образом:



Первый, четвертый и седьмой, второй, пятый и восьмой и т. д. атомы занимают тождественные положения на спирали. Четырехчленные кольца расположены в трех взаимноперпендикулярных плоскостях: первое, четвертое, седьмое и т. д. Кольца занимают тождественные положения на спирали. Существенное отличие от циклического типа заключается в том, что спиральным типом не определяется предел полимеризации: нарастание алленовых групп теоретически возможно до бесконечности.

Мыслим также смешанный тип, когда часть алленовых групп расположена в пространстве по одному типу и часть по другому. Допущение такого типа противоречило бы принципу единообразия, поэтому смешанный тип надо откинуть.

Димеры и тримеры обоих типов тождественны, так как через два и три центральных атома алленовых групп можно провести плоскость. Стереоизомерия может иметь место начиная с тетрамера. Допуская образование полимерных форм по обоим типам, надо ожидать для тетра-, пента- и гексамера по два стереоизомера.

Дальнейшие ступени полимеризации могут быть образованы лишь по спиральному типу.

Сопоставляя эту теоретическую предпосылку с данными, полученными при полимеризации аллена, приходится принять, что аллены полимеризуются по циклическому типу. К этому выводу приводят следующие соображения.

1) Для аллена обнаружены ди-, три-, тетра-, пента- и гексамеры; гептамера не обнаружено.

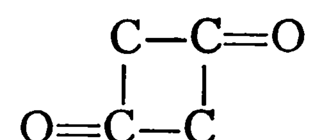
2) Хотя тетрамер обнаружен в двух формах, но лишь одна из них принадлежит собственно алленовому типу полимеризации.

3) Полимерная форма аллена, повидимому, образована не по алленовому типу, а является результатом дальнейшей полимеризации димера аллена по типу дивинила.

Образование четырехчленных колец при полимеризации присуще и другим веществам, имеющим две смежные двойные связи R=R=R, где R — атомы углерода, кислорода или азота. Это констатировано для кетенов C=C=O и ряда изоциановой кислоты N=C=O.

Я остановлюсь несколько на кетенах, полимеризация которых изучена достаточно полно.[1]

Кетены при полимеризации образуют дикетоны такого строения:



Обсуждение механизма процесса с принятой в настоящей монографии точки зрения приводит к выводу, что для кетенов на первый план выступает роль полярности, что, может быть, объясняется заменой одного из углеродных атомов кислородом. В первую фазу должен образоваться парный комплекс:



Изложение полимеризации отдельных представителей ряда аллена я разделяю на две группы: несимметрично замещенные аллены и симметричные, руководствуясь сложностью продуктов полимеризации. В первую очередь я описываю несимметричный диметилаллен как полнее изученный.

---

[1] Staudinger. Die Ketene. Stuttgart, 1912.

Глава V

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ АЛЛЕНОВ

НЕСИММЕТРИЧНЫЙ ДИМЕТИЛАЛЛЕН

Несимметричный диметилаллен, единственный углеводород ряда аллена, полимеризация которого служила предметом исследования.

Ребуль[1] полимеризовал его действием крепкой серной кислоты; из продуктов реакции были выделены: тело $2C_5H_8 \cdot H_2O$ — „гидрат дивалерилена“ и тример с запахом скипидара. Т. кип. 265—275°; $d^{15} = 0.862$.

Бушарда[2] полимеризовал диметилаллен, нагревая его 6 часов до 250—260°. Из сырого полимера были выделены:

1) углеводород $C_{10}H_{16}$ с лимонным запахом; т. кип. 170—180°; $d^0 = 0.848$; $d^{15} = 0.836$; это вещество представляет смесь дипентена и другого углеводорода, дающего жидкий дихлоргидрат; последний, очевидно, соответствует полученному мною высококипящему димеру;

2) тример с т. кип. 240—250°;

3) вышекипящие продукты.

Беркенгейм[3] в краткой протокольной заметке указывает, что „...при действии спиртового KOH на бромюр C_5H_9Br получена смесь диметилаллена, эфира $C_5H_9OC_2H_5$, углеводорода $C_{10}H_{16}$ и немного $C_{15}H_{24}$. Углеводород $C_{10}H_{16}$ (терпен) имеет константы: т. кип. 174—175° и $d^0_0 = 0.8573$; по молекулярной рефракции две двойные связи; запах лимонена“.

Сопоставляя эти данные с полученными мною, надо принять, что углеводород $C_{10}H_{16}$ Беркенгейма представляет дипентен, но является он продуктом полимеризации не диметилаллена, а продукта его изомеризации — изопрена. За это, кроме температуры кипения и удельного веса, говорит главным образом то обстоя-

---

[1] C. r., **64**, 419 (*1867*); A., **143**, 372 (*1867*).

[2] C. r., **87**, 654 (*1878*).

[3] ЖРХО, **27**, 183, [2] (*1895*).

тельство, что, по указанию Беркенгейма, молекулярная рефракция указывает на две двойные связи. Полученные мною димеры кипят иначе и, хотя тоже имеют две двойные связи, но отличаются громадной оптической экзальтацией, тогда как дипентен имеет нормальную молекулярную рефракцию.

Полимеризация и изомеризация несимметричного диметилаллена

Несимметричный диметилаллен получался из третичного амилового спирта. Спирт действием брома при 80° по способу Ипатьева [1] переводился в $(CH_3)_2CBr—CHBr—CH_3$.

Фракционировкой отбиралась фракция 70—73° при 13 мм.

Действием спиртовой щелочи отнималась сначала одна молекула HBr. Из непредельного монобромюра, $(CH_3)_2C=CBr—CH_3$, перегонкой отбиралась фракция 117—120°.

Вторая частица HBr отнималась в автоклаве избытком спиртовой щелочи при 145°. Нагревание 4 часа.

Несимметричный диметилаллен отгонялся из автоклава, промывался и перегонялся над натрием. Т. кип. 40—40.5°.

Полимеризация велась нагреванием чистого углеводорода в запаянных трубках при температурах от 100 до 225°. Продолжительность нагревания, в зависимости от температуры, от 2 до 20 дней.

Заполимеризовавшийся углеводород представляет бесцветную подвижную жидкость.

Полимеризация сопровождается сильным сокращением объема. При вскрытии трубок давления не обнаружено.

Во всех случаях, когда некоторая часть углеводорода оставалась незаполимеризованной, она отгонялась под обыкновенным давлением; остаток, содержащий продукты полимеризации, фракционировался под уменьшенным давлением с дефлегматором в 4—5 шариков. Путем нескольких перегонок жидкость разбивается на четыре фракции:

---

[1] ЖРХО, **26**, 389 (*1894*); **27**, 347 (*1895*).

1)	димер	с т. кип.	66— 67°	при	55	мм;
2)	„	„ „ „	37— 38	„	9	„
3)	„	„ „ „	61— 62	„	9	„
4)	тример	„ „ „	100—101	„	9	„

Промежуточные фракции — ничтожные, что позволяет заключить об отсутствии других продуктов полимеризации. Веществ, кипящих выше тримера, мало: при полимеризации при 100° их почти нет, при 150° их образуется 5—8% от общего количества сырого полимера. Из вышекипящих продуктов не удалось изолировать индивидуальных веществ; температура непрерывно растет до 150° и выше при 9—10 мм.

В остатке вазелиноподобное вещество, состоящее главным образом из продуктов полимеризации димеров (по типу дивинила).

Температура нагревания оказывает существенное влияние на характер продуктов полимеризации.

Температура 100°. Процесс течет медленно; за 17 суток заполимеризовалось около 50% углеводорода.

Результаты первой перегонки

Общий вес сырого полимера 40 г

Отогнано	мономера	40— 42°	760 мм	— 20	г
„	димера[1]	45— 50	13 „	— 5	„
„	„	50— 62	13 „	— 1	„
„	„	62— 68	13 „	— 7.5	„
„	„	68— 95	13 „	— 1.5	„
„	тримера	95—105	13 „	— 0.7	„
Остаток				2	„
		Сумма		37.7	г

Потеря около 2 г приходится на мономер.

Из этих данных видно, что высококипящего димера больше, чем низкокипящего; тримера мало.

[1] Фракция 45—50° представляет второй димер с очень малой примесью первого; для изолирования этого последнего требуются особые предосторожности.

Температура 130°; нагревание 4 суток. Заполимеризовалось около 80% углеводорода. Из общего количества в 50 г получено после одной перегонки:

Мономера	40— 42°	760 мм	— 10 г
Димера	43— 46	12 „	— 6.5 „
„	59— 65	12 „	— 16 „
Тримера	95—102	12 „	— 13 „
Остаток около			4 „

Количество тримера стало относительно больше.

Температура 150°; нагревание 4 суток. Картина в общих чертах та же. Существенное различие замечается лишь в том, что незаполимеризовавшийся мономер гонится не при 40—42°, как в предыдущих случаях, а при 35—42°.

То же понижение температуры кипения мономера наблюдается во всех случаях, когда полимеризация ведется при температурах 150° и выше.

Когда я производил эти исследования, мне, по частному сообщению Л. М. Кучерова, уже был известен факт изомеризации несимметричного диметилаллена в изопрен под влиянием нагревания с хлористоводородным хинолином. Указанное выше понижение точки кипения мономера с ясностью указывало на ту же изомеризацию, но уже в отсутствии катализатора.

Путем нескольких перегонок с дефлегматором в 6 шариков, окруженным водяной ванной, без всякого труда удалось незаполимеризовавшийся мономер с т. кип. 35—42° разбить на две фракции:

34—35° 12 г
39.5—41° 8 г } из общего количества 24 г мономера

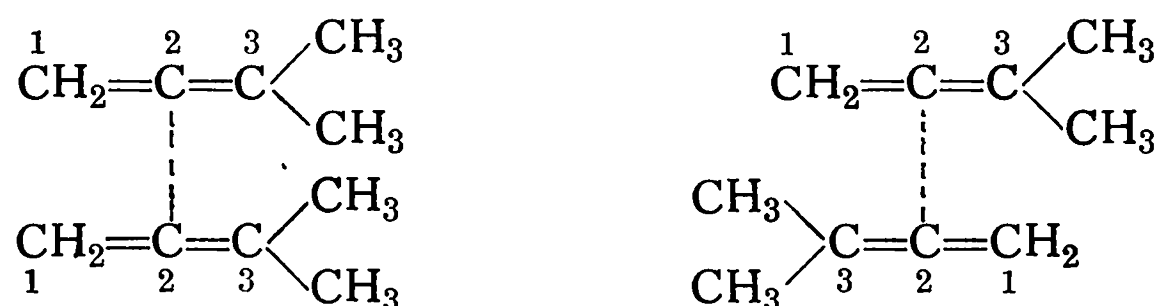
Образовавшийся путем изомеризации изопрен (фракция 34—35°) охарактеризован тем, что при нагревании в трубке до 150° заполимеризовался с образованием продуктов, характерных для изопрена (дипентен).

Любопытно то обстоятельство, что, полимеризуя несимметричный диметилаллен при 150° 3—4 суток, я не получал продуктов, характерных для полимеризации изопрена, описанных мною раньше.

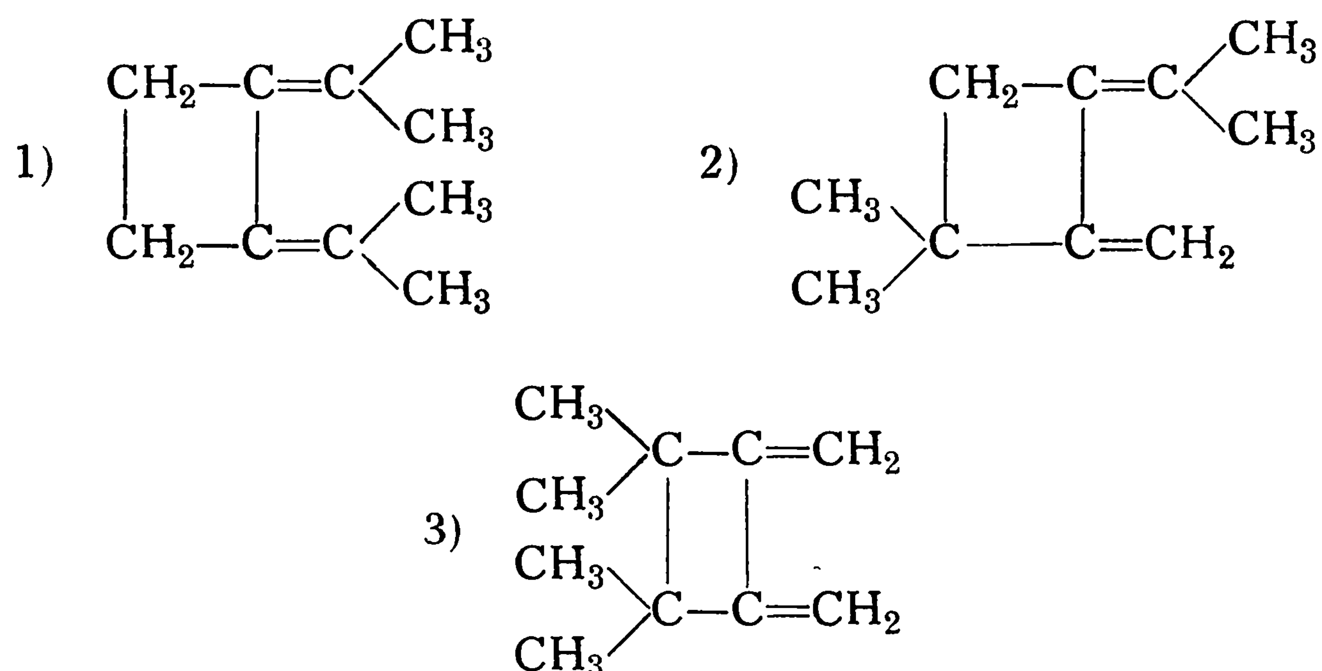
Объясняется это, вероятно, тем обстоятельством, что возникающий путем изомеризации изопрен сильно разведен диметилалленом и продуктами полимеризации последнего, что, конечно, замедляет процесс полимеризации изопрена.

Только при нагревании около 200° я обнаружил среди продуктов полимеризации диметилаллена дипентен. Наконец, если полимеризацию вести долго при 200—225°, то упомянутые выше димеры из диметилаллена сами полимеризуются и исчезают почти нацело; дипентен же легко обнаруживается.

Диметилаллен как углеводород, построенный несимметрично, при соединении центральных атомов образует два положения:



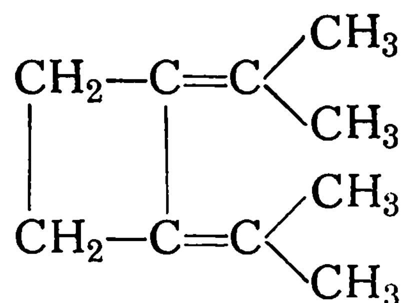
Дальнейшим насыщением сродств у первого по 1,1 или 3,3 получаются два изомера; второе положение в силу симметричности даст начало лишь одному изомеру. Все три димера:



обнаружены и исследованы.

Исследование высококипящего димера

Исследование этого углеводорода показало, что он представляет диизопропилиден-1,2-циклобутан:



Он интересен как редкий образчик вещества с очень большой оптической экзальтацией, свойственной вообще сопряженным системам, но здесь усиленной соседством четырехчленного кольца.

По физическим свойствам это — бесцветная жидкость со слабым ароматическим запахом. Легко окисляется на воздухе, образуя вязкую желтоватую жидкость. Очищался перегонкой над металлическим натрием. Т. кип. 61—62° при 9 мм, 179—181° при 753 мм.

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0°— 8.2332 г; вес воды при 0°— 9.6045 г
Вес вещ. при 20.0°— 8.0895 г

$d_4^0 = 0.8571$; $d_4^{20} = 0.8422$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{19.7} = 1.50105$ $C_{10}H_{16}$ |$\overline{2}$ Вычислено: $MR_D = 45.24$
$n_C = 1.49568$ Найдено: $MR_D = 47.58$
$n_F = 1.51251$ Экзальтация = 2.34
$n_G = 1.52345$

Определение молекулярного веса по криоскопическому методу в бензоле

Навеска: вещ. — 0.4486 г; растворителя — 21.42 г
Депрессия 0.785°; для $C_{10}H_{16}$ вычислено: $M = 136$; найдено: $M = 133$

Анализ сожиганием с окисью меди

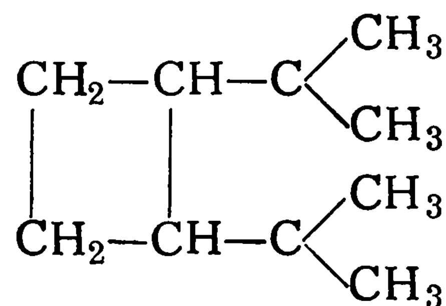
Навеска — 0.1500 г; CO_2 — 0.4845 г; H_2O — 0.1603 г
$C_{10}H_{16}$. Вычислено %: C — 88.23; H — 11.76
Найдено %: C — 88.00; H — 11.87

Получить кристаллические производные действием брома и бромистого водорода не удалось: при этом получаются темно-бурые жидкости, не поддающиеся очищению. Кристаллический продукт, который может служить для характеристики этого углеводорода, получен был взаимодействием 2 г углеводорода, растворенных в лигроине, с раствором 2 г $NaNO_2$ в водной уксусной кислоте. Слой лигроина окрашивается в интенсивный сине-зеленый цвет, и через сутки из лигроина выпадают хорошо образованные кристаллы. Перекристаллизованные из эфира они плавятся при 141°. Анализ этого вещества не был произведен.

Гидрогенизирование диизопропилиден-1,2-циклобутана. Получение диизопропил-1,2-циклобутана

Величина молекулярной рефракции не дает указаний на число двойных связей в этом углеводороде. Для выяснения этого вопроса было предпринято гидрогенизирование в присутствии платиновой черни. При комнатной температуре, несмотря на сильное взбалтывание, присоединение водорода происходит очень медленно, все равно, ведется ли реакция при 45 атм. (прибор Ипатьева) или при давлении, близком к атмосферному. В последнем случае присоединение длилось 12 часов. Последние три-четыре часа реакция велась при 75°. Поглощение водорода прекратилось, когда было израсходовано 4 л водорода на 12 г углеводорода, что отвечает присоединению двух молекул водорода. При давлении 40—50 атм. и температуре 150° присоединяются также только две молекулы водорода.

Продукт гидрогенизации нацело переходит при 157—158.5° (760 мм). Полученный углеводород — диизопропил-1,2-циклобутан



обладает слабым запахом и свойствами насыщенных соединений. Перегнан над металлическим натрием.

Водный раствор хамелеона им не обесцвечивается.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1925 г; CO_2 — 0.6030 г; H_2O — 0.2476 г
$C_{10}H_{20}$. Вычислено %: C — 85.71; H — 14.29
Найдено %: C — 85.40; H — 14.30

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 3.9433 г; вес воды при 4° — 4.9908
Вес вещ. при 20.0° — 3.8706 г
$d_4^0 = 0.7901$; $d_4^{20} = 0.7755$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20.0} = 1.42787$	$C_{10}H_{20}$. Вычислено:	$MR_D = 46.03$
$n_C = 1.42565$	Найдено:	$MR_D = 46.43$
$n_F = 1.43316$	Экзальтация	$= 0.4$
$n_G = 1.43755$		

Была сделана попытка более энергичным воздействием прогидрогенизировать диизопропил-1,2-циклобутан с разрывом кольца. 9 г углеводорода были нагреты в присутствии восстановленного никеля в приборе Ипатьева до 275°. Давление водорода 100 атм., нагревание 24 часа. При перегонке углеводорода получено две фракции: 153—155° и 155—158° (количества почти одинаковы). Первая фракция представляет декан с подмесью диизопропил-1,2-циклобутана, вторая — почти чистый диизопропил-1,2-циклобутан.

Анализ первой фракции сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1884 г; CO_2 — 0.5854 г; H_2O — 0.2565 г
$C_{10}H_{22}$. Вычислено %: C — 84.51; H — 15.49
Найдено %: C — 84.71; H — 15.13

Результат анализа указывает на то, что разрыв кольца действительно имеет место; но требуется более продолжительное нагревание для завершения реакции. Недостаток материала не позволил повторить этот опыт; природа полученного декана не выяснена.

Действие озона на диизопропилиден-1,2-циклобутан. Получение изопропилиден-1-циклобутанона-2

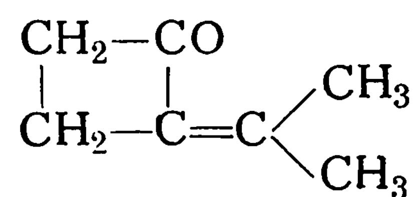
Озонирование предпринято для установления строения углеводорода. При пропускании озона (13—15%) через раствор углеводорода в хлороформе при —20° наблюдаются следующие явления. Сначала поглощение озона идет очень энергично; внезапно наступает пожелтение, озон нацело уже не поглощается и из раствора начинают выпадать игольчатые кристаллы, количество которых постепенно нарастает. Кристаллы отфильтрованы, промыты лигроином и отсублимированы; т. пл. 117—119°.

Анализ сожиганием с окисью меди

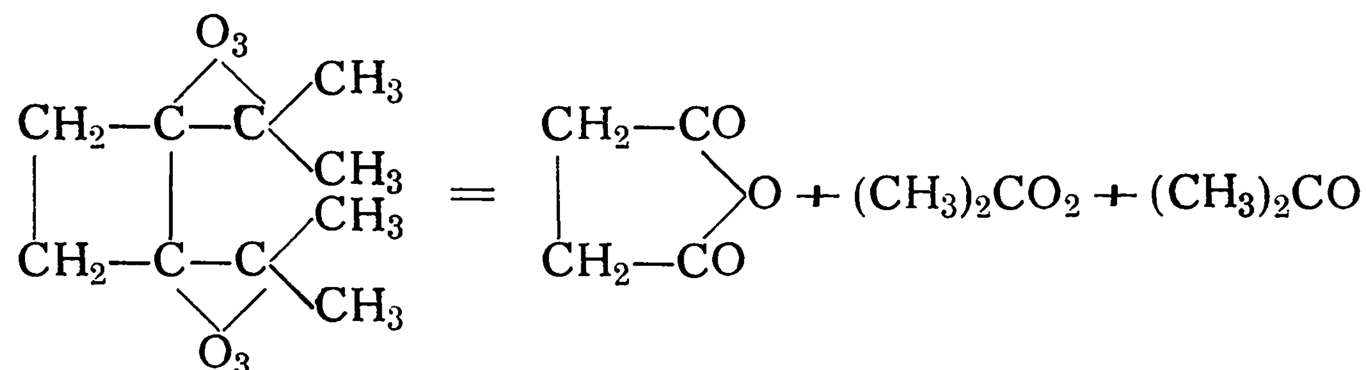
I. Навеска — 0.1231 г;	CO_2 — 0.2157 г;	H_2O — 0.0469 г	
II. Навеска — 0.1432 г;	CO_2 — 0.2517 г;	H_2O — 0.0543 г	
$C_4H_4O_3$. Вычислено %:	C — 48.00;	H — 4.00;	O — 48.00
Найдено %: I.	C — 47.78;	H — 4.23	—
II.	C — 47.93;	H — 4.21	—

По данным анализа, температуре плавления и по отношению к растворителям это вещество оказывается ангидридом янтарной кислоты.

Отфильтрованный от кристаллов озонид был освобожден от хлороформа продуванием воздуха. Озонид — темноватая жидкость, нагретая на платиновой пластинке, дает слабую вспышку. Озонид очень непрочен и в аналитически чистом состоянии не получен. Разложен водой; продукт разложения перегнан водяным паром. В холодильнике возгоняются кристаллы перекиси ацетона с т. пл. 126—127°. С водяным паром переходит немного легкого масла. Из водного слоя серноаммонийной солью отсолен слой; высушенный, он при перегонке дал две фракции: 56—60° и 160—170°. Первая фракция состоит из ацетона; вторая, очень незначительная, представляет непредельный кетон — изопропилиден-1-циклобутанон:



т. е. представляет продукт распада моноозонида диизопропилиден-1,2-циклобутана. Попытки получить диозонид и соответствующий ему циклобутандион не увенчались успехом: при присоединении второй частицы озона озонид тотчас распадается на янтарный ангидрид, перекись ацетона и ацетон:



Этот факт находится в полном соответствии с наблюдениями Гарриеса[1] над присоединением озона к сопряженным системам и над распадом 1,2-дикетонов под влиянием озона.

Когда это обстоятельство было выяснено, то озонирование велось до появления желтой окраски. Этот момент соответствует окончанию образования моноозонида. Полученный таким образом озонид после разложения водой дает (около 50% теоретического выхода) упомянутый выше непредельный кетон. Он содержит в растворе много перекиси ацетона, от которой я освобождал его продуванием струей сухого водорода и многократными перегонками под уменьшенным давлением.

Кетон представляет жидкость с едва заметным желтоватым оттенком и сильным несколько напоминающим хинон запахом. На воздухе поглощает кислород. Т. кип. 57° при 11 мм и 171° при 760 мм.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.2334 г; CO_2 — 0.6510 г; H_2O — 0.1946 г

$C_7H_{10}O$. Вычислено %: C — 76.36; H — 9.09; O — 14.55

Найдено %: C — 76.05; H — 9.25 —

Определение удельного веса

Вес вещ. при 20.0° — 2.8366 г; вес воды при 4° — 3.0415 г

$d_4^{20} = 0.9326$

[1] A., **374**, 288 (*1910*).

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20.0} = 1.48618$	$C_7H_{10}O$	$\digamma$ Вычислено:	$MR_D = 32.01$; $MR_C = 31.75$
$n_C = 1.48182$		Найдено:	$MR_D = 33.87$; $MR_C = 33.61$
$n_F = 1.49745$		Экзальтация	$= 1.86$
$n_G = 1.50571$			

Попытка действием озона получить из этого непредельного кетона циклобутандион-1,2 не увенчалась успехом; получается янтарный ангидрид и продукты уплотнения в виде нерастворимой камеди.

При окислении непредельного кетона азотной кислотой (удельный вес 1.2; разбавлена 1 : 1) появляется красное окрашивание и затем бурная реакция. Удаляя азотную кислоту в вакууме, получаем янтарную кислоту в теоретическом количестве.

С фенилгидразином в уксусной кислоте образуется муть: через сутки вся жидкость оказывается пронизанной желтыми иглами фенилгидразона, постоянного в водной уксусной кислоте; отжатый на пористой пластинке, он расплывается в красную жидкость; т. пл. не удалось определить; анализ не произведен.

Семикарбазон прочен и получается легко. При взбалтывании кетона с раствором хлористоводородного семикарбазида и уксуснокислого калия тотчас начинает образовываться мелкокристаллический порошок семикарбазона. Весьма трудно растворим. Перекристаллизованный из кипящего метилового спирта, плавится при 241°; при этом разлагается.

Анализ сожиганием с окисью меди

I. Навеска — 0.1774 г; CO_2 — 0.3762 г; H_2O — 0.1231 г
II. Навеска — 0.1452 г; 31.6 см^3 N_2 [20°, 760.8 мм]
$C_8H_{13}ON_3$. Вычислено %: C — 57.48; H — 7.78; N — 25.15
Найдено %: C — 57.27; H — 7.72; N — 24.93

Получение изопропил-1-циклобутанона-2

Степень ненасыщенности изопропилиден-1-циклобутанона-2 определяется присоединением водорода в присутствии платиновой черни; давление водорода близко к атмосферному; температура комнатная.

2 г кетона насыщались в продолжение 6 суток; поглощено около 400 мл водорода, что отвечает присоединению одной молекулы водорода.

Перегонка при 770 мм.

I. 148—150° — почти все
II. 150—160° — несколько капель

Анализ сожиганием с окисью меди

I. Навеска — 0.1803 г; CO_2 — 0.4940 г; H_2O — 0.1799 г
II. Навеска — 0.1797 г; CO_2 — 0.4943 г; H_2O — 0.1795 г
$C_7H_{12}O$. Вычислено %: C — 75.00; H — 10.76; O — 14.29
Найдено %: I. C — 74.71; H — 11.09 —
II. C — 74.96; H — 11.07 —

Определение молекулярного лучепреломления

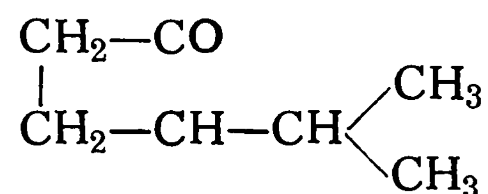
$n_D^{20.0} = 1.42827$	$C_7H_{12}O$. Вычислено: $MR_D = 32.41$;	$MR_C = 32.12$
$n_C = 1.42595$	Найдено: $MR_D = 33.12$;	$MR_C = 32.97$
$n_F = 1.43376$	Экзальтация для луча D	$= 0.71$
$n_G = 1.43843$		

Определение удельного веса

Вес вещ. при 20.0° — 0.8833 г; вес воды при 4° — 1.0148 г
$d_4^{20} = 0.8704$

При гидрогенизировании карбонильная группа остается нетронутой.

Строение кетона:



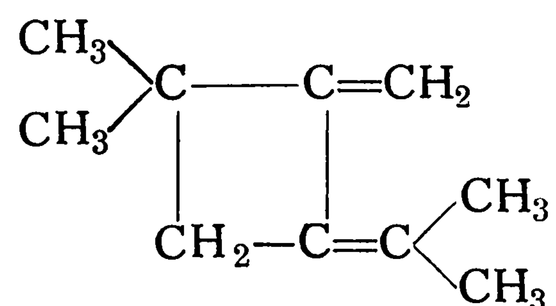
Получение семикарбазона изопропил-1-циклобутанона-2 производилось в тех же условиях, что и для непредельного кетона; семикарбазон хорошо растворим в метиловом спирте. Перекристаллизованный, плавится при 183°.

Определение азота

Навеска — 0.1380 г; 29.7 см^3 N_2 [21°, 771 мм]
$C_8H_{15}ON_3$. Вычислено %: N — 24.85
Найдено %: N — 24.86

Исследование среднего димера

Диметил-1,1-метилен-2-изопропилиден-3-циклобутан:



Это — бесцветная жидкость с запахом, напоминающим керосин. Т. кип. 37—39° при 9 мм и 149—150° при 752 мм.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1723 г; CO_2 — 0.5559 г; H_2O — 0.1863 г
$C_{10}H_{16}$. Вычислено %: C — 88.23; H — 11.76
Найдено %: C — 87.99; H — 12.01

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 7.8213 г; вес воды при 0° — 9.6045 г
Вес вещ. при 20.0° — 7.6674 г
$d_4^0 = 0.8143$; $d_4^{20} = 0.7982$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{19.7} = 1.46769$; $C_{10}H_{16}$ $|\overline{2}$. Вычислено: $MR_D = 45.24$
$n_C = 1.46319$ Найдено: $MR_D = 47.33$
$n_F = 1.47729$ Экзальтация $= 2.09$
$n_G = 1.48623$

По оптическим свойствам этот углеводород так же своеобразен, как и диизопропилиден-1,2-циклобутан; отличается величиной экзальтации того же порядка.

Кристаллический продукт при взаимодействии с $NaNO_2$ в уксуснокислом растворе получен в тех же условиях, что и для высококипящего димера. Лигроиновый раствор зеленеет; через несколько дней выпадают мелкие ватоподобные кристаллы; т. пл. 100°; при плавлении разлагается. Выход мал; анализ не произведен.

Присоединение водорода. Получение триметил-1,1,2-изопропил-3-циклобутана

Гидрогенизирование в присутствии платиновой черни в приборе Ипатьева; давление водорода 35 атм. Реакция при комнатной температуре продолжалась 36 часов; количество поглощенного водорода соответствует присоединению двух молекул водорода.

Перегнан над металлическим натрием; т. кип. 145—146.5° при 760 мм. Хамелеона не обесцвечивает.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1834 г; CO_2 — 0.5737 г; H_2O — 0.2353 г

$C_{10}H_{20}$. Вычислено %: C — 85.71; H — 14.29

Найдено %: C — 85.30; H — 14.23

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 2.3554 г; вес воды при 0° — 3.0411

Вес вещ. при 20.0° — 2.3109 г

$d_4^0 = 0.7744$; $d_4^{20} = 0.7598$

Определение молекулярного лучепреломления

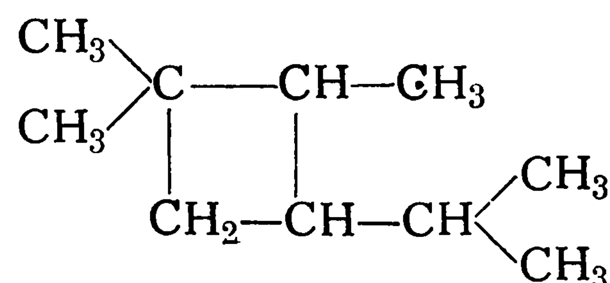
$n_D^{20.0} = 1.41997$ $C_{10}H_{20}$. Вычислено: $MR_D = 46.03$

$n_C = 1.41781$ Найдено: $MR_D = 46.63$

$n_F = 1.42527$ Экзальтация $= 0.6$

$n_G = 1.42980$

Строение:



Озонирование диметил-1,1-метилен-2-изопропилиден-3-циклобутана. Получение метилен-1-диметил-2,2-циклобутанона-4

Как и для высококипящего димера, при полном озонировании получаются продукты распада. Аналитически чистым получить озонид не удалось: нагретый в платиновой пластинке озонид энергично сгорает без вспышки. При исчерпывающем озонировании получается в качестве продуктов распада очень много продуктов высокого уплотнения; поэтому, как и для высококипящего димера, был приложен метод неполного озонирования. Озонирование велось при —40° в хлороформе до появления темной окраски. По удалении растворителя остается жидкий озонид резкого запаха; разложение водой на водяной бане; перегонка водяным паром; с водой гонится легкое масло; водный слой насыщен сернoаммонийной солью и извлечен эфиром; этим путем еще извлекается некоторое количество масла. В перегонной колбе остается значительное количество продуктов уплотнения, не поддающихся исследованию. Водный слой, оставшийся в перегонном приборе, насыщен содой, извлечен эфиром для удаления нейтральных веществ, подкислен серной кислотой. Извлеченная эфиром кислота быстро закристаллизовалась; отжатая перекристаллизованная из смеси ацетона с бензолом плавилась при 138—139°. Для дальнейшей характеристики кислота переведена в ангидрид; кислота была нагрета в неплотно закрытой пробирке в продолжение часа до 165—170°.

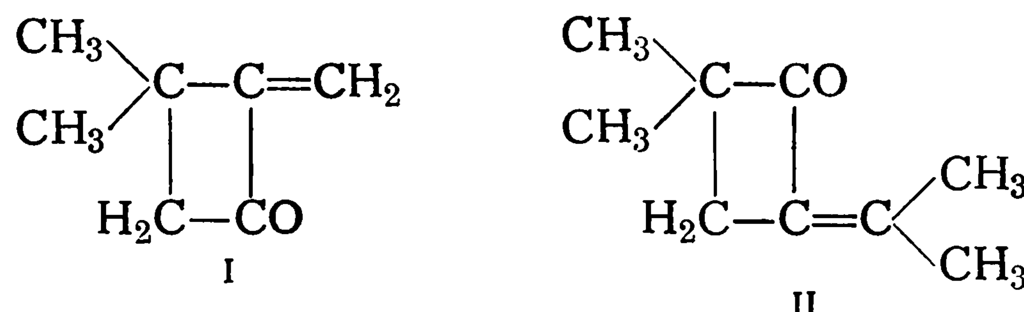
Получившееся масло при 0° застыло; отжато на пористой пластинке, на ней же промыто эфиром. Перекристаллизованное из эфира имело т. пл. 29°. Кислота представляет несимметричную диметилянтарную кислоту.

В водном перегоне при разложении озонида констатирована муравьиная кислота, ацетон и перекись ацетона.

Перешедшее с водяным паром масло при перегонке разбилось на две фракции:

1) около 60° при 50 мм;
2) около 60° при 11 мм.

Ввиду того, что частица исследуемого углеводорода построена несимметрично, надо было ожидать образования двух моноозонидов и, соответственно этому, двух непредельных кетонов:



Освобождение кетонов от перекиси ацетона — операция кропотливая и связана с большой потерей вещества. Низкокипящий непредельный кетон I есть метилен-1-диметил-2,2-циклобутанон-4 — жидкость с едва заметным желтоватым оттенком, обладает резким запахом, раздражает слизистые оболочки; т. кип. 59—60° при 50 мм.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1872 г; CO_2 — 0.5240 г; H_2O — 0.1635 г
$C_7H_{10}O$. Вычислено %: C — 76.36; H — 9.09
Найдено %: C — 76.34; H — 9.72

Этот кетон весьма легко изменяется на воздухе. При окислении азотной кислотой получается несимметричная диметилянтарная кислота.

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 0.8985 г; вес воды при 4° — 1.0148 г
Вес вещ. при 20.0° — 0.8812 г

$d_4^0 = 0.8854$; $d_4^{20} = 0.8684$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20} = 1.44654$ $C_7H_{10}O$ |$\overline{}$. Вычислено: $MR_D = 32.01$

$n_C = 1.44378$ Найдено: $MR_D = 33.81$
$n_F = 1.45481$ Экзальтация $= 1.8$
$n_G = 1.46123$

Этого кетона было получено мало (около 2 г) и иметь его в абсолютно чистом состоянии не удалось. Линия *G* едва заметна.

Семикарбазон получен обычным способом; мелкокристаллический порошок. Хорошо растворим в метиловом спирте. Перекристалли-

зованный, начинает плавиться при 160°; разлагаясь окончательно, плавится около 190°.

Анализ сожиганием с окисью меди

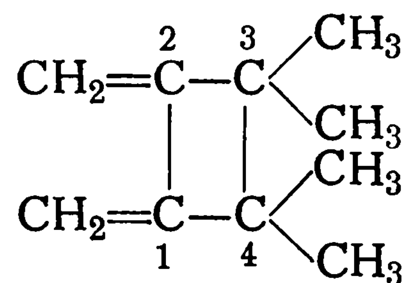
I. Навеска — 0.1145 г; CO_2 — 0.2409 г; H_2O — 0.0821 г
II. Навеска — 0.1097 г 24.0 см^3 N_2 [20°; 760.8 мм]
$C_8H_{13}ON_3$. Вычислено %: C — 57.48; H — 7.78; N — 25.15
Найдено %: C — 57.38; H — 7.95; N — 25.06

Высококипящий кетон, которому следует придать структуру II, получить в аналитически чистом виде не удалось. Он кипит в пределах 58—65° при 11.5 мм; выход его очень мал. Он очень непрочен и, окисляясь на воздухе, темнеет.

Исследование низкокипящего димера

Этот углеводород вначале ускользнул от моего внимания по следующим причинам: образуется он в очень малых количествах, чрезвычайно легко полимеризуется и, наконец, при том давлении (9—10 мм), при котором я вначале вел фракционировку, он кипит настолько низко (25—27°), что не конденсируется в холодильнике и уносится насосом из прибора.

Он имеет структуру диметилен-1,2-тетраметил-3,3,4,4-циклобутана:



Исследование скоростей полимеризации углеводородов с сопряженной системой связей показало, что чем меньше загружены крайние атомы (1,4) и чем больше загружены средние, тем вещество полимеризуется легче. Когда это обстоятельство было выяснено и схема полимеризации алленовых углеводородов была разработана, явилась необходимость поискать среди продуктов полимеризации и этот димер.

Опыт полимеризации был поставлен в такие условия, чтобы по возможности задержать дальнейшую полимеризацию третьего димера. Нагревание велось при 120—125° трое суток. В этих условиях около половины диметилаллена остается незаполимеризованной, димеры сильно разбавлены, и поэтому скорость их полимеризации уменьшена. Отогнанный мономер вновь нагревался и т. д., а освобожденный от мономера сырой полимер сохранялся во льду и в темноте. Когда все количество, около 80 г, диметилаллена было заполимеризовано, сырой полимер подвергнут был фракционировке при давлении 55 мм. Рядом фракционированных перегонок была выделена самая низкая фракция (66—67°), всего в количестве 1.5 г.

Это — бесцветная жидкость, запахом напоминающая скипидар. Замечательна та легкость, с какой этот углеводород полимеризуется. Уже через несколько часов при комнатной температуре жидкость мутнеет; на стенках сосуда осаждается бесцветный аморфный полимер. При перегонке под атмосферным давлением она оставляет в баллоне значительное количество полимера. Т. кип. 140—141° при 760 мм и 66—67° при 55 мм.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1217 г; CO_2 — 0.3935 г; H_2O — 0.1333 г
$C_{10}H_{16}$. Вычислено %: C — 87.99; H — 11.76
Найдено %: C — 88.17; H — 12.16

Определение удельного веса

Вес вещ. при 20.0° — 0.8044 г; вес воды при 4° — 1.0148 г
$d_4^{20} = 0.7927$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20} = 1.46063$ $C_{10}H_{16}$ |=2. Вычислено: $MR_D = 45.24$
$n_C = 1.45701$ Найдено: $MR_D = 47.05$
$n_F = 1.46988$ Экзальтация $= 1.81$
$n_G = 1.47807$

Незначительное количество материала, его недоступность оставляли мало надежды на возможность всестороннего изучения этого

интересного углеводорода. Только благодаря тому обстоятельству, что методы исследования были детально разработаны для двух вышекипящих димеров, удалось установить структуру и этого углеводорода. При действии озона на димер I была между прочим получена янтарная кислота и ее ангидрид; димер II в тех же условиях дает несимметричную диметилянтарную кислоту. Если димер III действительно имеет структуру диметилен-1,2-тетраметил-3,3,4,4-циклобутана, он в тех же условиях должен дать тетраметилянтарную кислоту.

1 г углеводорода был проозонирован в хлороформном растворе до пожелтения при —40°. В отводящей трубке был замечен возгон из нескольких тонких игл. Они были извлечены из трубки; т. пл. 145°, что отвечает т. пл. ангидрида тетраметилянтарной кислоты. Озонид был освобожден от хлороформа продуванием воздуха при пониженном давлении. Он жидок, обладает резким запахом, энергично сгорает без вспышки; вообще он обнаруживает большое сходство с озонидами вышекипящих димеров. После разложения водой оказалось значительное количество продуктов уплотнения. Водный слой профильтрован и вода удалена в вакууме над H_2SO_4. Осталось немного масла, в котором выделились кристаллы; они были отжаты на пористой пластинке и на ней же промыты эфиром. Кристаллов было получено недостаточно для анализа; т. пл. была определена в запаянном капилляре. Кристаллы плавились при 190—195°. В верхней части капилляра образовался кристаллический налет; капилляр был вскрыт и оставлен над серной кислотой для удаления влаги, вновь запаян, и определена т. пл. кристаллического налета: он плавился при 143—144°. Литературные данные: т. пл. кислоты от 190 до 200°, т. пл. ангидрида 145°.

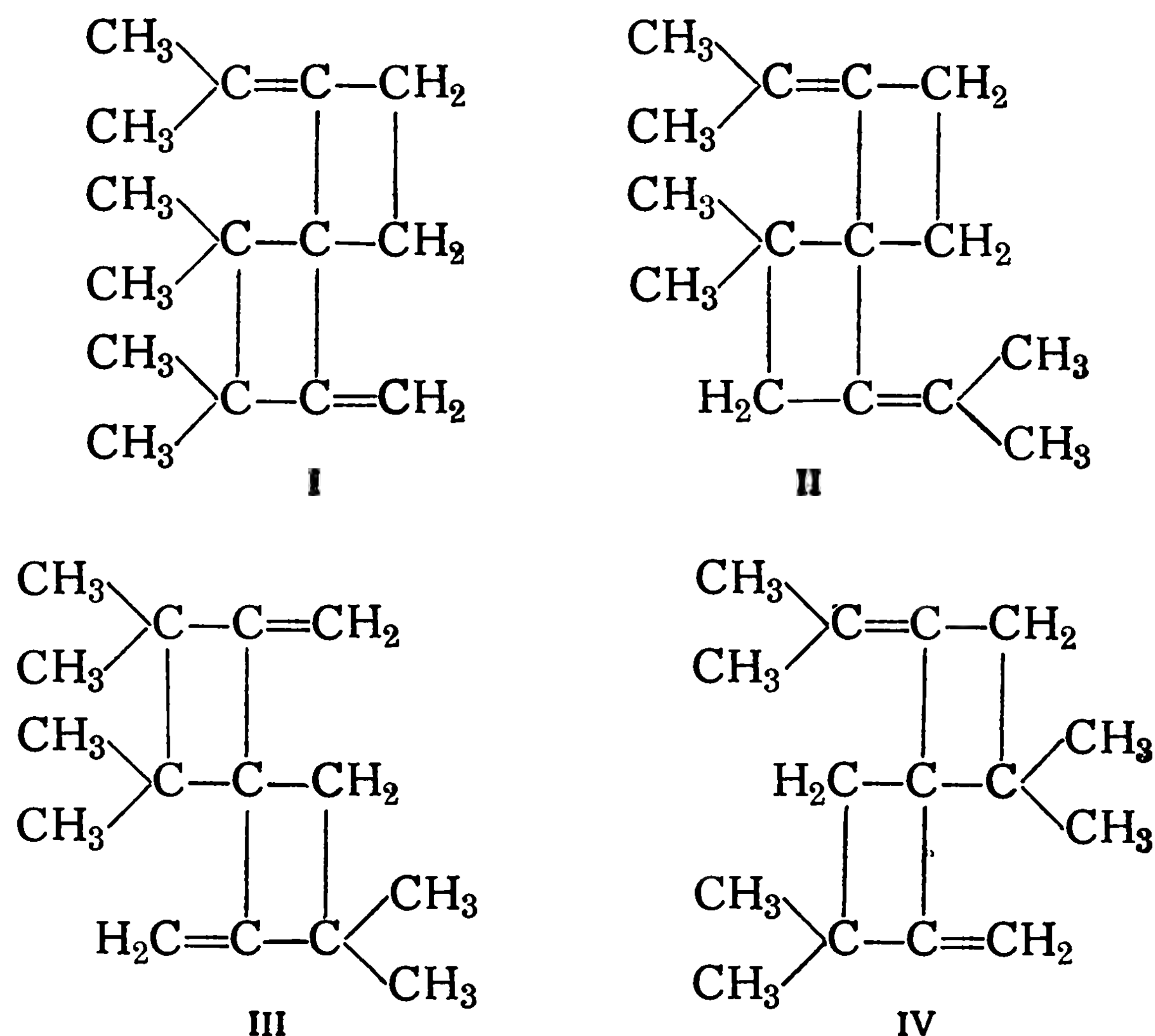
Природа этого димера, помимо получения тетраметилянтарной кислоты, подтверждается еще тем обстоятельством, что изменение физических свойств всех трех димеров обнаруживает последовательность, находящуюся в полном соответствии с последовательным изменением скелета димеров (см. формулы строения на стр. 114).

В нижеследующей таблице эти свойства сопоставлены:

[Димеры]	Т. кип.	d_4^{20}	MR_D^{20}	Экзальтация
I.	179—181°	0.8422	47.58	2.34
II.	149—150°	0.7982	47.33	2.09
III.	140—141°	0.7927	47.05	1.81

Исследование тримера несимметричного диметилаллена

При сохранении типа полимеризации посредством средних атомов в первую фазу несимметрично замещенный аллен может образовать четыре тримера:



Несимметричный диметилаллен, заполимеризованный нагреванием около 150°, действительно образует смесь тримеров; из этой смеси можно было выделить лишь один изомер, составляющий не менее 90% смеси. Остальные, кипящие выше, выделить в сколько-нибудь чистом состоянии не удалось. Температуры кипения настолько близки, что, даже располагая большим количеством материала, едва ли можно рассчитывать получить их в достаточно чистом состоянии. Выделенный в чистом состоянии один из тримеров кипит при 100°

(8 мм). Вышекипящая фракция показывает почти непрерывный рост т. кип. от 110 до 150° с некоторой остановкой при 113—115°.

Исследование продуктов окисления тримера показало, что ему принадлежит структура IV.

Перегнанный над металлическим натрием тример представляет бесцветную жидкость без запаха.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1251 г; CO_2 — 0.4038 г; H_2O — 0.1336
$C_{15}H_{24}$. Вычислено %: C — 88.23; H — 11.76
Найдено %: C — 88.01; H — 11.86

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 8.7467 г; вес воды при 4° — 10.0273 г
Вес вещ. при 20.0° — 8.6019 г
$d_4^0 = 0.8723$; $d_4^{20.0} = 0.8578$

Определение частичного веса по криоскопическому методу в бензоле

Навеска — 0.6125 г; растворителя — 21.41 г; депрессия = 0.728°
$C_{15}H_{24}$. Вычислено: $M = 204$
Найдено: $M = 196$

Определение молекулярного лучепреломления

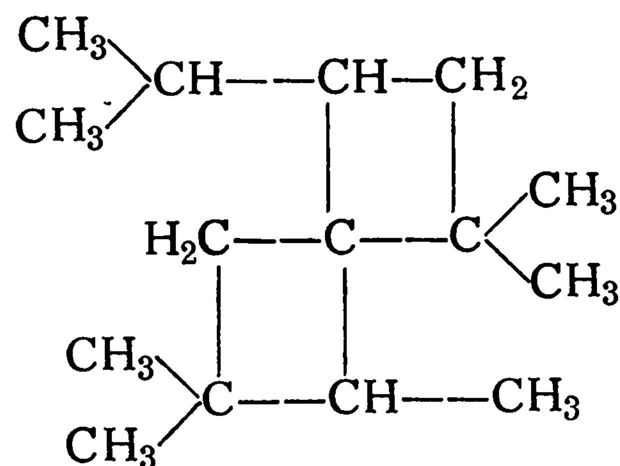
$n_D^{20} = 1.48724$ $C_{15}H_{24}$ $|\overline{2}$. Вычислено: $MR_D = 66.15$
$n_C = 1.48395$ Найдено: $MR_D = 68.43$
$n_F = 1.50260$ Экзальтация = 2.28
$n_G = 1.51398$

Гидрогенизация тримера несимметричного диметилаллена

Гидрогенизация ведет к присоединению двух молекул водорода; отсюда вывод, что тример представляет двуциклический углеводород с двумя двойными связями. Гидрогенизация велась в присутствии платиновой черни. Водород при комнатной температуре поглощается довольно энергично, но вскоре реакция замедляется и длится несколько дней. Под конец присоединение велось при 100°. Количество присоединившегося водорода соответствует двум двойным

связям. Для 12 г углеводорода требовалось 2.6 л водорода. Поглощено 2.6 л.

Строение продукта гидрогенизации:



Углеводород перегнан над натрием. Т. кип. 116—118° при 23 мм.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.2987 г; CO_2 — 0.9452 г; H_2O — 0.3630 г
$C_{15}H_{28}$. Вычислено %: C — 86.54; H — 13.46
Найдено %: C — 86.31; H — 13.50

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 4.2746 г; вес воды при 4° — 5.0167 г
Вес вещ. при 20.0° — 4.2042 г

$d_4^0 = 0.8521$; $d_4^{20.0} = 0.8380$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{19.9} = 1.46362$	$C_{15}H_{28}$. Вычислено:	$MR_D = 66.94$
$n_C = 1.46101$	Найдено:	$MR_D = 68.44$
$n_F = 1.47274$	Экзальтация	$= 1.50$
$n_G = 1.4782$		

Окисление тримера озоном и перекисью бензоила

Озонизация в хлороформе при —20°; озонид в чистом виде не выделен; он непрочен; при нагревании на платиновой пластинке энергично разлагается без взрыва. После разложения водой озонид почти нацело переходит в продукты уплотнения, не поддающиеся исследованию. При отгонке водяным паром переходит муравьиный альдегид и ацетон: в холодильнике обильный налет перекиси ацетона. Оставшийся в баллоне водный слой содержит

муравьиную кислоту. Ее природа установлена реакцией получения каломели и постоянной точкой кипения гидрата (107°).

Результатом этой попытки было констатирование изопропилиденовой $C{=}C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ и метиленовой $C{=}CH_2$ групп в частице тримера; это обстоятельство дало возможность, во-первых, из четырех возможных формул строения исключить II и III, и, во-вторых, позволило при окислении хамелеоном применить в качестве растворителя ацетон, что имеет большие преимущества перед окислением в водной среде.

Метод Прилежаева — окисление при помощи перекиси бензоила — оказался мало пригодным. Причина этого коренится в том, что двуокись никоим образом не удается перевести в эритрит. Получается сначала гликоокись как продукт неполной гидратации и затем дикетон; последний процесс сопровождается изомеризацией и ведет, по всей вероятности, к системе двух пятичленных колец. Хотя полученные этим путем результаты не дали ничего для разрешения задачи о строении тримера, однако я приведу их вкратце, так как они не лишены интереса для характеристики процессов изомеризации в ряду производных циклобутана.

Двуокись получена обычным способом. Она кристаллична, плавится при 49°, кипит при 137° (16 мм).

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1433 г; CO_2 — 0.4000 г; H_2O — 0.1313 г
$C_{15}H_{24}O_2$. Вычислено %: C — 76.27; H — 10.17
Найдено %: C — 76.12; H — 10.18

Двуокись легко гидратируется наполовину. При взбалтывании с подкисленной водой двуокись плавится, постепенно густеет и, наконец, застывает в кристаллическую массу. Кристаллы отжаты, перекристаллизованы из эфира. Т. пл. 136.5°.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1060 г; CO_2 — 0.2762 г; H_2O — 0.0978 г
$C_{15}H_{26}O_3$. Вычислено %: C — 70.87; H — 10.24
Найдено %: C — 71.04; H — 10.25

Кетонных и альдегидных реакций это вещество не дает. Я его считаю гликоокисью.

Попытка присоединить вторую частицу воды не удалась. При нагревании с водой, содержащей следы кислоты, происходит изомеризация с образованием дикетона; даже следы бензойной кислоты вызывают это превращение. Получается кристаллическое вещество с т. пл. 86°, оно хорошо растворимо в спирте и горячей воде. Очищено растворением в небольшом количестве спирта и осаждением ледяной водой. Альдегидные реакции отсутствуют.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1087 г; CO_2 — 0.3039 г; H_2O — 0.0999 г
$C_{15}H_{26}O_3$. Вычислено %: C — 76.27; H — 10.17
Найдено %: C — 76.23; H — 10.20

То же вещество получается, если к кристаллической двуокиси прибавить крупинку хлористого цинка и чуть подогреть. Наступает бурная реакция, в результате получается масло, застывающее при охлаждении; перекристаллизованное плавится при 86°.

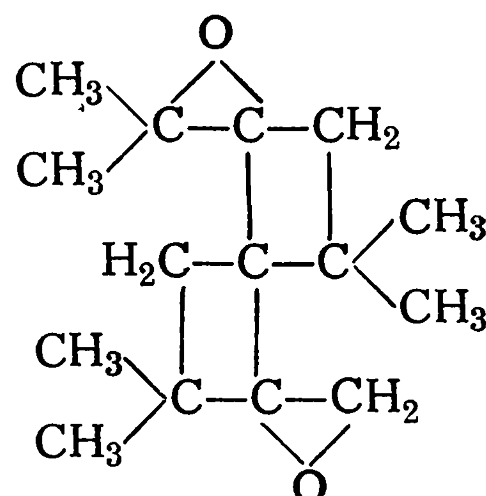
Семикарбазон приготовлен обычным способом: действием на кетон хлористоводородного семикарбазида и уксуснокалиевой соли. Семикарбазон образуется медленно; он легко растворим в метиловом спирте. Т. пл. 170° с разложением.

Определение азота

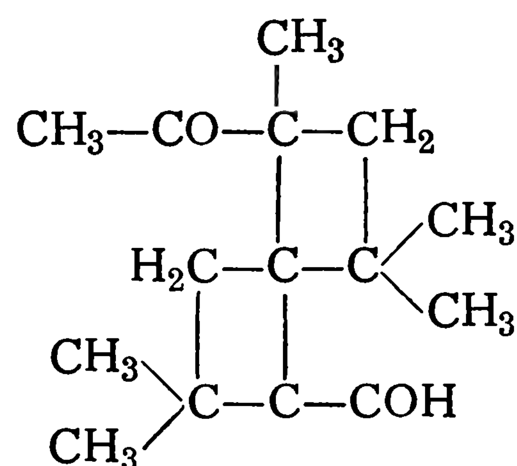
Навеска — 0.0976 г; 20.4 $см^3$ N_2 [22°, 761,5 мм]
$C_{17}H_{30}N_6$. Вычислено %: N — 24.00
Найдено %: N — 23.74

Структура этого дикетона осталась невыясненной. Для настоящего исследования было существенно решить вопрос о том, сохраняются ли при изомеризации четырехчленные кольца; в случае положительного ответа это вещество можно было бы использовать для дальнейшего изучения структуры тримера; в противном случае это представлялось неудобным.

При изомеризации двуокиси

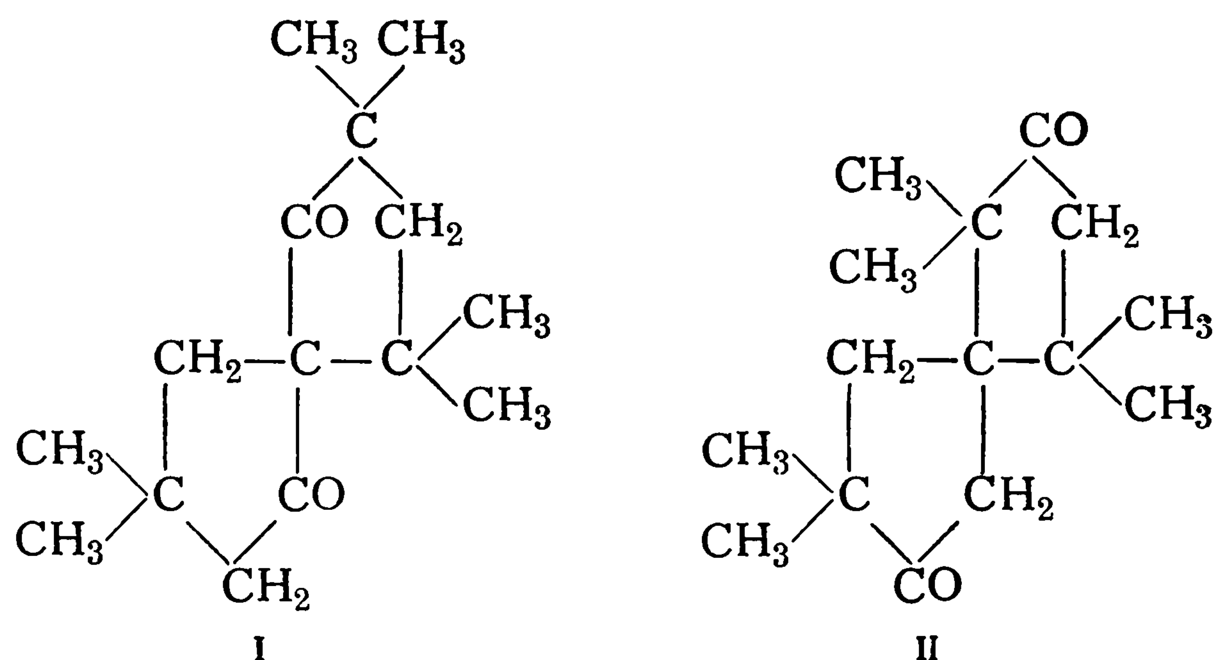


с сохранением четырехчленных колец образовался бы кетоальдегид



Полученное вещество не имеет альдегидных реакций и при окислении хамелеоном не дает уксусной кислоты. Эта формула исключается.

Наиболее вероятно образование двух пятичленных колец, причем реакция может пойти с образованием одного из четырех возможных изомеров, отличающихся положением карбонильных групп. Два из них



имели бы приведенное строение; два другие изомера смешанного типа легко себе представить, соединяя верхнее кольцо I изомера с нижним II и наоборот.

При окислении хамелеоном обильно образуется несимметричная диметилянтарная кислота. Это, конечно, не решает вопроса о принадлежности той или иной формы дикетону с т. пл. 86°. Для решения этого вопроса понадобилось бы больше вещества, чем находилось в моем распоряжении.

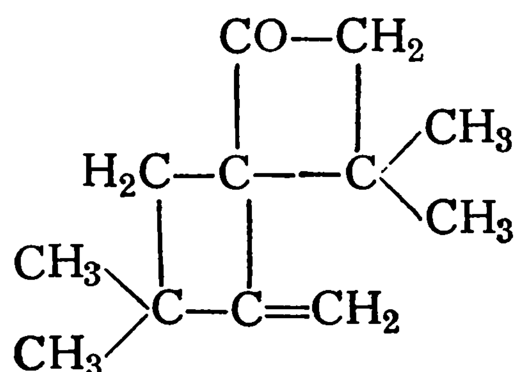
Окисление тримера несимметричного диметилаллена хамелеоном

Гораздо удобнее оказался классический реагент — марганцовокалиевая соль.

Взято было 13 г тримера; растворено в водном ацетоне (5% воды). При охлаждении во льду прилито 26 г хамелеона в 600 см водного ацетона. Обесцвечивание длилось часов пять. Отсосано от перекиси марганца; ацетоновый раствор насыщен угольным ангидридом; выделившийся поташ отфильтрован; ацетон отогнан на водяной бане. Остается водный раствор солей с плавающим на нем слоем масла; масло снято и высушено плавленым поташом; водный слой присоединен к раствору солей, полученному от промывания кипящей водой перекиси марганца. Водный раствор солей промыт эфиром, подкислен серной кислотой; кислоты извлечены эфиром. После отгонки эфира остается жидкая кислота, отчасти закристаллизовавшаяся. Кристаллы плавятся при 98°. Это — щавелевая кислота. Характеризована кальцевой солью, нерастворимой в уксусной кислоте и воде. Для отделения щавелевой кислоты полученная кислота растворена в значительном количестве воды, нейтрализована аммиаком, осаждена хлористым кальцием. Щавелевокальциевая соль отфильтрована; фильтрат подкислен; кислоты извлечены эфиром. Получено немного вязкой жидкости; при продолжительном хранении признаков кристаллизации не было замечено. Кислота была разделена на две порции: одна заражена была кристаллом янтарной кислоты, другая кристаллом несимметричной диметилянтарной. В последней образовались кристаллы в очень незначительном количестве. Отжатые и промытые

на пористой пластинке, они плавятся при 134—136°; для несимметричной диметилянтарной кислоты требуется 138°. Нагреванием до 150° получен ангидрид с т. пл. 28°. Янтарной кислоты не обнаружено и при попытке получить трудно растворимую в воде бариевую соль. Этими данными исключается формула [I]. Тримеру принадлежит формула [IV].

Масляный слой, о котором упомянуто выше, перегнан при 17 мм. Получены две фракции: 112—113° и 160—165°; последняя закристаллизовалась, первая — бесцветная жидкость, слегка хинонного запаха, представляла непредельный кетон:



Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1200 г; CO_2 — 0.3571 г; H_2O — 0.1100 г
$C_{12}H_{18}O$. Вычислено %: C — 80.90; H — 10.10; O — 9.00
Найдено %: C — 81.15; H — 10.18 —

Определение удельного веса

Вес вещ. при 20.0° — 0.9053 г; вес воды при 4° — 1.0167 г
$d_4^{20.0} = 0.8904$

Семикарбазон тотчас же образуется в виде кристаллического порошка при прибавлении раствора кетона в метиловом спирте к раствору эквивалентных количеств хлористоводородного семикарбазида и уксуснокислого калия. Перекристаллизован из метилового спирта. Т. пл. 218° с разложением.

Анализ

I. Навеска — 0.1213 г; CO_2 — 0.2945 г; H_2O — 0.0988 г
II. Навеска — 0.0928 г; 14.4 см³ N_2 [15°, 757.2 мм]
$C_{13}H_{21}N_3O$. Вычислено %: C — 66.38; H — 8.94; N — 17.87; O — 6.81
Найдено %: C — 66.21; H — 9.05; N — 17.98; —

Присутствие одной двойной связи доказано присоединением одной молекулы водорода. В маленькую пробирку с припаянной газопроводной трубкой помещено 0.18 г кетона со щепоткой платиновой черни; пробирка соединена каучуком с бюреткой с водородом. При постоянном взбалтывании пробирки происходит медленное поглощение водорода. Через двое суток поглощение закончено.[72] Присоединено 22.5 $см^3$ водорода; для одной двойной связи требуется 22.4 $см^3$. При озонировании получается муравьиный альдегид, кислота и продукты уплотнения.

Фракция 160—165° при 17 мм закристаллизовалась. Отжатые от жидкой части кристаллы плавились при 112—117°. Путем нескольких кристаллизаций т. пл. была повышена до 120—122°. Вещество это при анализе дает следующие цифры:

Анализ сожиганием с окисью меди

I. Навеска — 0.1095 г; CO_2 — 0.3000 г; H_2O — 0.1088
II. Навеска — 0.1131 г; CO_2 — 0.3100 г; H_2O — 0.1125
Найдено %: I. C — 74.71; H — 11.04
II. C — 74.71; H — 11.05

Оно не обнаруживает присутствия карбонильной группы. Реакция нейтральная.

За недостатком материала ближе не исследовано.

В общем очерке полимеризации алленовых углеводородов было указано, что при этом процессе образуются полимерные формы от димера до гексамера. Для симметрично построенного аллена каждая ступень полимеризации представлена лишь одним изомером; для несимметричного, и в частности для несимметричного диметилаллена, число возможных изомеров быстро растет. Так, димеров возможно только три, тримеров — четыре, тетрамеров — уже десять.

Изучение димеров несимметричного диметилаллена имело большое значение для разъяснения механизма полимеризации алленовых углеводородов. Благодаря удобному сочетанию свойств их удалось разделить и получить в чистом состоянии. Средний и высший димеры по точкам кипения разнятся на тридцать градусов; поэтому разделить их перегонкой, пользуясь хорошим дефлегматором, не представляет труда. Низший димер, кипящий только на 10° ниже сред-

него, легко отделяется как первый в ряду изомеров; средний димер может быть освобожден от подмеси низшего нагреванием в продолжение нескольких часов до 150°. В этих условиях низший нацело полимеризуется.

Исследование высших полимерных форм для этого углеводорода едва ли возможно при многочисленности образующихся изомеров и при том незначительном количестве, в котором они образуются при полимеризации.

Суммируя полученные при полимеризации несиммметричного диметилаллена результаты, имеем:

1) все три возможные димера обнаружены;

2) из возможных четырех тримеров выделен лишь один;

3) продуктов высшей полимеризации: тетрамеров и т. д. мало; они не разделены.

Относительные количества различных продуктов полимеризации (нагрев 130—140°) таковы:

Димера с т. кип.	140—141°	— 3%
„ „ „ „	149—150	— 18
„ „ „ „	179—181	— 40
Тримера „ „ „	100° при 8 мм	— 33
Вазелиноподобного остатка		— 6
	Сумма	100%

Остаток содержит незначительные количества изомерных тримеров и, может быть, тетрамеров. Значительную часть остатка составляют продукты полимеризации низкокипящего димера; продуктов полимеризации среднего димера мало; высший димер в тех температурных условиях, при которых полимеризовался несимметричный диметилаллен, почти не изменяется.

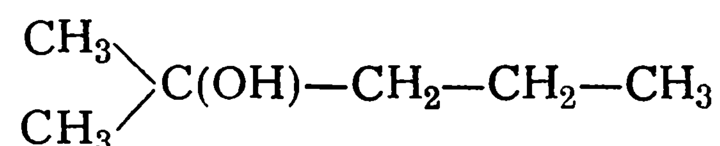
ТРИМЕТИЛАЛЛЕН [1]

Триметилаллен, вообще говоря, повторяет при полимеризации те же явления, которые были описаны выше для несимметричного диметилаллена. Отклонения замечены в том, что димеры, образую-

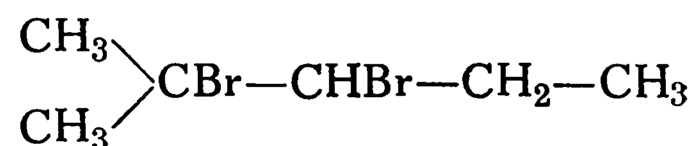
[1] Этот углеводород исследован в сотрудничестве с Б. К. Мережковским.

щиеся при полимеризации, имеют настолько близкие точки кипения, что разделить их не представляется возможным. Второе отличие заключается в количествах продуктов полимеризации. Процесс направлен преимущественно на образование одного из возможных димеров; два других димера если образуются, то в очень малых количествах; количество тримеров и продуктов более сложной полимеризации также значительно сокращено. Так, для несимметричного диметилаллена димеры составляют около 60% сырого полимера, для триметилаллена — около 90%.

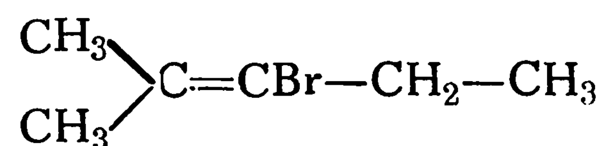
Необходимый для получения триметилаллена гексиловый спирт



готовился по способу Гриньяра из ацетона и бромистого пропила. Спирт с т. кип. 121—125° действием брома, по способу Ипатьева,[1] переведен в бромистый гексилен



с т. кип. 73—78° при 17 мм. Действием спиртового едкого кали из дибромида получен непредельный бромюр



с т. кип. 136—140°.

Вторая частица бромистого водорода отнималась спиртовой щелочью в автоклаве при 140°.

Получающийся углеводород кипит довольно широко, в пределах 70—75°. Рядом перегонок эти пределы сужены; главная масса, до 85%, кипит при 71.5—72.5°.

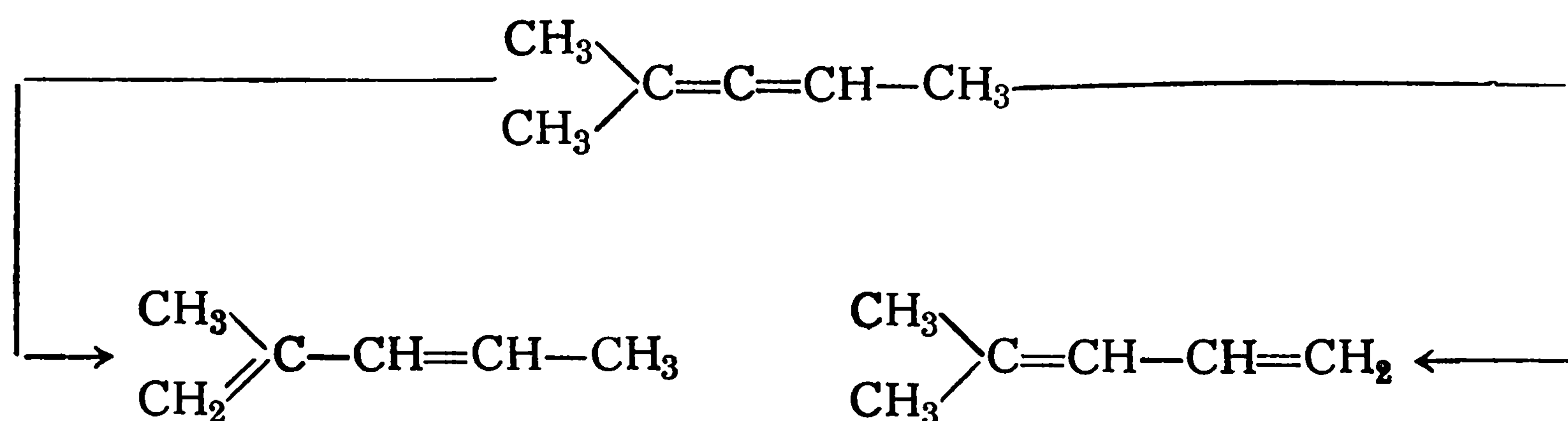
Перегнанный над натрием углеводород полимеризовался в запаянных трубках при 150°. В четверо. суток процесс полимеризации практически закончен. Сырой полимер — бесцветная жидкость. Обыкновенно полимеризация не доводилась до конца.

---

[1] ЖРХО, **26**, 389 (*1894*); **27**, 347 (*1895*).

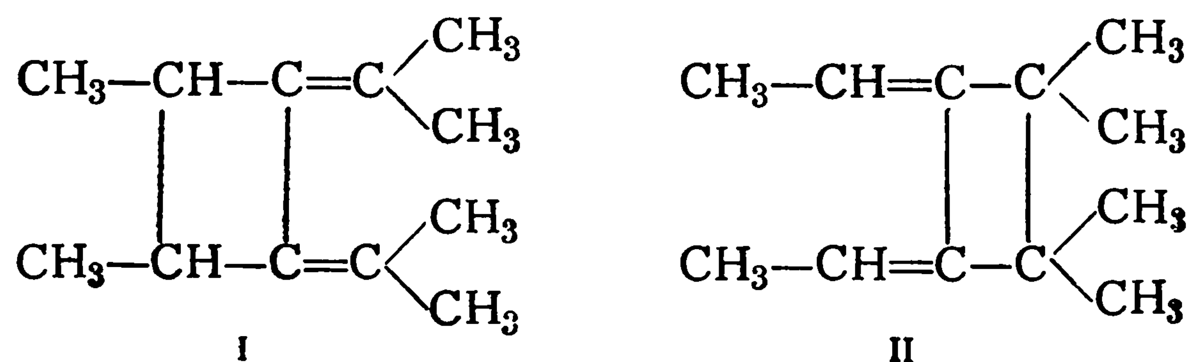
Оставшийся незаполимеризованным углеводород отгонялся. Он кипит заметно ниже триметилаллена, при 65—72°, что указывает на процесс изомеризации, сопровождающий полимеризацию углеводорода. По аналогии с подобным же явлением у несимметричного диметилаллена надо ожидать образования изомера с сопряженной системой двойных связей, т. е. такого вещества, которое, полимеризуясь по типу дивинила, тоже дает димеры. Димеры этого происхождения являются подмесью к высшей фракции, получаемой перегонкой сырого полимера триметилаллена. На это обстоятельство указывают оптические свойства различных фракций. Смесь димеров триметилаллена кипит от 190 до 201°.

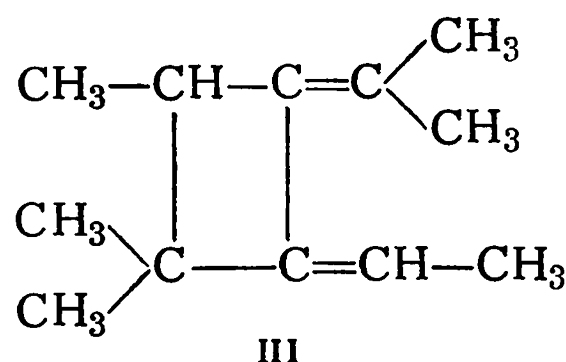
Первая фракция, 190—191°, обнаруживает большую экзальтацию 2.38, характерную вообще для димеров алленовых углеводородов. Высшая фракция, 200—201°, обладает экзальтацией слишком низкой — 1.32, что должно быть вызвано подмесью веществ, оптически нормальных, какими именно и являются димеры углеводородов ряда дивинила. Триметилаллен, изомеризуясь, может образовать два производных дивинила:



На счет которого из них отнести эти подмеси — не выяснено; может быть, на счет обоих.

Присутствие этих подмесей еще более осложнило нелегкую задачу разделения ожидаемых трех димеров триметилаллена:





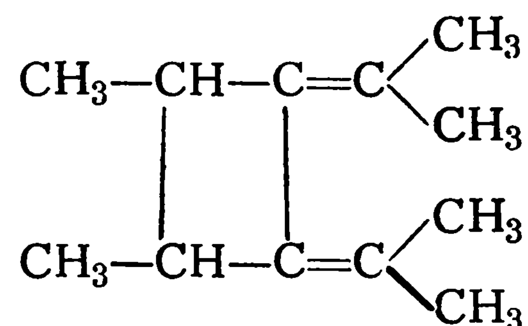
III

Путем ряда фракционированных перегонок с шестишариковым дефлегматором Соковнина можно было выделить лишь одну фракцию 69—70° при 11 мм, составляющую около 80% смеси димеров; остальная часть смеси гонится от 70 до 79° без заметных остановок термометра. Первая фракция представляет сравнительно чистый изомер I. Исследование остальных показало, что в большей части они состоят из того же изомера I. Среди продуктов окисления всех фракций не были обнаружены тетраметилянтарная и триметилянтарная кислоты; эти кислоты должны были бы образоваться из димеров II и III.

Отсюда я делаю вывод, что эти изомеры образуются в очень малых количествах и что главную массу подмесей составляют димеры, происшедшие полимеризацией по типу дивинила.

Исследование димера с т. кип. 190—191°

Фракция 69—70° при 11 мм или 190—191° при 754 мм представляет диметил-1,2-диизопропилиден-3,4-циклобутан:



Это — бесцветная жидкость с запахом керосина; легко окисляется на воздухе.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1222 г; CO_2 — 0.3928 г; H_2O — 0.1352 г
$C_{12}H_{20}$. Вычислено %: C — 87.80; H — 12.20
Найдено %: C — 87.65; H — 12.30

Определение удельного веса

Вес вещ. при 20.0° — 7.3076 г; вес воды при 4° — 8.8612 г

$d_4^{20.0} = 0.8247$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20.0} = 1.48337$	$C_{12}H_{20}$ $\overline{\overline{\mid}}_2$.	Вычислено: $MR_D = 54.45$
$n_C = 1.47946$		Найдено: $MR_D = 56.83$
$n_F = 1.49282$		Экзальтация $= 2.38$
$n_G = 1.50297$		

Действие озона. Получение диметил-2,3-изопропилиден-4-циклобутанона

Обработка озоном производилась в тех же условиях, что и для несимметричного диметилаллена. Озонид непрочен и распадается в момент присоединения второй молекулы озона. Момент, когда закончено образование моноозонида, приблизительно совпадает с появлением желтой окраски хлороформного раствора. Хлороформ отгонялся при пониженном давлении при комнатной температуре. Оставшийся озонид — вязкая жидкость темноватого цвета, имеющая запах непредельного кетона — одного из продуктов распада озонида.

При нагревании на платиновой пластинке дает слабую вспышку. Озонид разлагался водой при нагревании и подвергался перегонке водяным паром. Переходит незначительное количество масла. Значительная часть остается в виде продуктов уплотнения, не поддающихся исследованию. Вместе с маслом возгоняются кристаллы перекиси ацетона.

Оставшийся в перегонной колбе водный слой отфильтрован, насыщен содой, промыт эфиром для удаления маслянистых частей, подкислен. Кислоты извлечены эфиром. Вытяжка высушена плавленым хлористым кальцием. После отгонки эфира осталась жидкая кислота, которая спустя две недели стала кристаллизоваться: кристаллы были отделены от жидкой кислоты. Перекристаллизованная из смеси ацетона с бензолом кислота плавится при 123—124°.

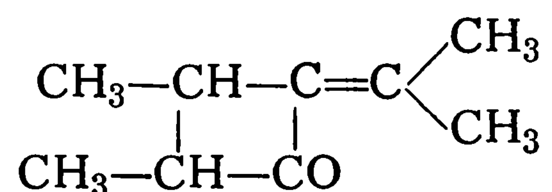
Присутствие жидкой части, нерезкая температура плавления и данные анализа указывают на подмесь других кислот, может быть, триметил- и тетраметилянтарных.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1314 г; CO_2 — 0.2388 г; H_2O — 0.0801 г
$C_6H_{10}O_4$. Вычислено %: C — 49.31; H — 6.85
Найдено %: C — 49.56; H — 6.77

Нагреванием с хлористым ацетилом при 100° в запаянной трубке получен ангидрид с т. пл. 90°. Эти данные заставляют признать кислоту диметилянтарной в малеиноидной форме. Та же кислота получается при окислении углеводорода раствором хамелеона в ацетоноводном растворе.

Перегнавшееся с водяным паром масло было освобождено от перекиси ацетона длительным продуванием водорода при пониженном давлении и нагревании. Оно представляет непредельный кетон



Это бесцветная жидкость с характерным хинонным запахом, общим всем непредельным кетонам, полученным из димеров алленовых углеводородов. Т. кип. 83—86° при 20 мм. Анализ этого вещества и т. пл. семикарбазона показывают, что оно не чисто: содержится подмесь исходного димера, имеющего близкую температуру кипения, и другого кетона; освободить от этих примесей не удается.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1111 г; CO_2 — 0.3200 г; H_2O — 0.1024 г
$C_9H_{14}O$. Вычислено %: C — 78.26; H — 10.14; O — 11.60
Найдено %: C — 78.54; H — 10.24; —

Семикарбазон получен обычным путем. Перекристаллизован из метилового спирта т. пл. 200—201° с разложением. Из маточного

раствора выделено очень незначительное количество другого семикарбазона с т. пл. около 180° в количестве, достаточном лишь для определения т. пл.

Анализ семикарбазона с т. пл. 200—201°

I. Навеска — 0.1200 г; CO_2 — 0.2704 г; H_2O — 0.0950 г
II. Навеска — 0.1290 г; 23.3 см³ N_2 [19°, 772.1 мм]
$C_{10}H_{17}ON_3$. Вычислено %: C — 61.54; H — 8.72; N — 21.54
Найдено %: C — 61.45; H — 8.80; N — 21.73

При окислении этого кетона раствором хамелеона получена симметричная диметилянтарная кислота малеиноидной формы с т. пл. 125°. Небольшое количество кетона проозонировано; при разложении озонида водой в холодильнике получен возгон кристаллов перекиси ацетона. Этими данными устанавливается приведенная выше структура кетона.

Исследование фракции 191—201°

Высшая фракция была разбита на две части: 73—75° и 77—79° при 11 мм.

Фракция 73—75° по физическим свойствам очень мало отличается от главной фракции, исследованной выше.

Фракция 77—79° представляет значительные отклонения.

Определение удельного веса

Вес вещ. при 20.0° — 0.8470 г; вес воды при 4° — 1.0148
$d_4^{20.0} = 0.8346$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20.1} = 1.47957$ $C_{12}H_{20}$ $|\overline{2}$ Вычислено: $MR_D = 54.45$
$n_C = 1.47604$ Найдено: $MR_D = 55.77$
$n_F = 1.48867$ Экзальтация = 1.32
$n_G = 1.49633$

Удельный вес выше, экзальтация значительно меньше, чем для главной фракции, 69—70°.

Обе высшие фракции, каждая в отдельности, обработаны озоном. Из обеих получен тот же непредельный кетон, что и из главной фракции, но с большим количеством подмесей. При анализе кетона получено на $2^0/_0$ углерода больше, чем следует. Семикарбазон неоднороден: большею частью он состоит из семикарбазона с т. пл. 200°, тождественного с семикарбазоном, исследованным выше. Симметричная диметилянтарная кислота, полученная после окисления озоном обеих фракций, значительно менее чиста, чем для главной фракции; особенно это выражено у последней фракции.

Итак, обе высшие фракции в большей части состоят из диметил-1,2-диизопропилиден-3,4-циклобутана.

Из продуктов высшей полимеризации, полученных в количестве $10^0/_0$, индивидуальных веществ не выделено; здесь имеется сложная смесь тримеров и продуктов большого частичного веса.

ГЛАВА VI

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СИММЕТРИЧНО ПОСТРОЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА АЛЛЕНА

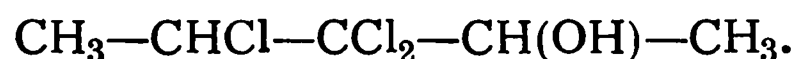
СИММЕТРИЧНЫЙ ДИМЕТИЛАЛЛЕН [1]

Симметричный диметилаллен готовился согласно указаниям Кукуречкина.[2] Бутилхлораль



$$CH_3—CHCl—CCl_2—COH$$

реакцией Гриньяра переведен в трихлорпентанол



$$CH_3—CHCl—CCl_2—CH(OH)—CH_3.$$

Последний действием пятихлористого фосфора превращен в тетрахлорюр, от которого цинком в спиртовой среде отняты четыре атома хлора. Выход углеводорода чрезвычайно мал; причина этого — трудность получения тетрахлорюра. Многочисленные попытки увеличить выходы тетрахлорюра не привели ни к какому

[1] Симметричный диметилаллен исследован в сотрудничестве с Б. К. Мережковским.

[2] ЖРХО, **35**, 873 (*1903*).

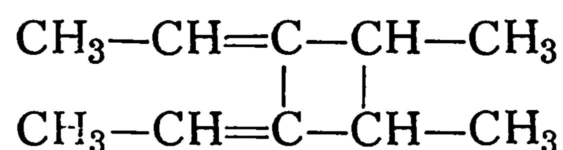
результату. Из 3.5 кг бутилхлоралгидрата было получено 6.5 г чистого симметричного диметилаллена. Перегнанный над металлическим натрием он кипит при 51°.

Углеводород полимеризован нагреванием в трубках при 150°. Процесс практически заканчивается в 4—5 суток. Сырой полимер представляет бесцветную жидкость.

Перегонкой под уменьшенным давлением выделен димер — вполне однородный, кипящий нацело в одной точке, в количестве около 90% и тример в количестве около 5%. В остатке около 5% вазелиноподобного остатка.

Интерес исследования этого углеводорода был сосредоточен в получении димера. Согласно развитым выше предположениям, симметрично замещенные аллены могут дать лишь один димер. Это вполне подтверждается как точкой кипения углеводорода, так и его окислением.

Диметил-1,2-диэтилиден-3,4-циклобутан



Этот углеводород — бесцветная жидкость со слабым запахом и с т. кип. 65° при 22 мм и 163° при 762 мм.

Определение удельного веса

Вес вещ. при 20.0° — 2.4675 г; вес воды при 4° — 3.0415 г

$d_4^{20} = 0.8113$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20.0} = 1.47850$	$C_{10}H_{16}$ $\overline{2}$.	Вычислено: $MR_D = 45.24$
$n_C = 1.47423$		Найдено: $MR_D = 47.49$
$n_F = 1.48913$		Экзальтация $= 2.25$
$n_G = 1.49838$		

Величина экзальтации того же порядка, что и у димеров из несимметричного диметилаллена и триметилаллена.

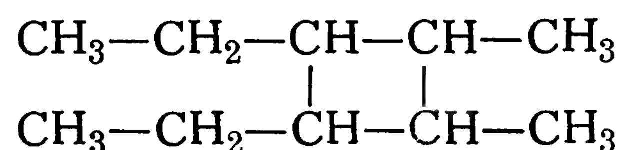
Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1055 г; CO_2 — 0.3407 г; H_2O — 0.1128 г
$C_{10}H_{16}$. Вычислено %: C — 88.24; H — 11.76
Найдено %: C — 88.06; H — 11.87

Окисление раствором хамелеона

1.5 г углеводорода окислено хамелеоном в водноацетоновом растворе при 0°. Ацетоновый раствор отсосан от перекиси марганца, насыщен CO_2, отфильтрован от выделившегося поташа. После отгонки ацетона водный раствор извлечен эфиром. Перекись марганца извлечена кипящей водой. Водный раствор солей подкислен и извлечен эфиром. Обе эфирные вытяжки соединены и высушены плавленым $CaCl_2$. После отгонки эфира осталась совершенно бесцветная кристаллическая кислота и немного жидкой. Последняя представляет по запаху уксусную. Вследствие незначительного количества далее не исследована. Жидкая кислота удалена испарением в вакууме. Оставшиеся кристаллы перекристаллизовали один раз из смеси ацетона с бензолом. Их т. пл. 125°. Нагреванием кислоты в запаянной трубочке при 100° с хлористым ацетилом получен ангидрид с т. пл. 90.5°. Эти данные характеризуют симметричную диметилянтарную кислоту в ее малеиноидной форме.

Гидрогенизация. Получение диметил-1,2-диэтил-3,4-циклобутана



Присутствие двух двойных связей подтверждено присоединением двух молекул водорода. 1.5 г димера при комнатной температуре в присутствии платиновой черни поглотили около 450 мл водорода (давление, близкое к атмосферному). Реакция присоединения длилась около 10 часов. Полученный углеводород перегнан над металлическим натрием и имел т. кип. 155—156° при 760 мм.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1283 г; CO_2 — 0.4021 г; H_2O — 0.1650 г
$C_{10}H_{20}$. Вычислено %: C — 85.71; H — 14.29
Найдено %: C — 85.41; H — 14.32

Определение удельного веса

Вес вещ. при 20.0° — 0.7843 г; вес воды при 4° — 1.0148 г
$d_4^{20.0} = 0.7729$

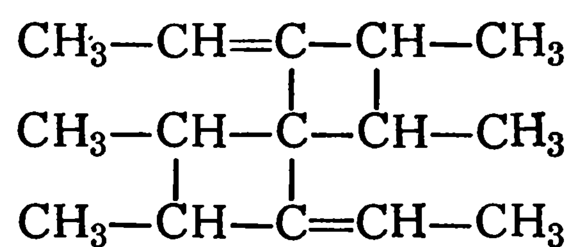
Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20.0} = 1.42447$ $C_{10}H_{20}$. Вычислено: $MR_D = 46.02$
$n_C = 1.42193$ Найдено: $MR_D = 46.24$
$n_F = 1.42950$ Экзальтация $= 0.24$
$n_G = 1.43377$

Исследование тримера

Тример получен в количестве 0.2 г. Это — бесцветная жидкость без запаха с т. кип. 108—110° при 17 мм. При окислении хамелеоном в водном ацетоне получена симметричная диметилянтарная кислота с т. пл. 125°, дающая ангидрид с т. пл. 90°; получено также ничтожное количество щавелевой кислоты.

Тримеру принадлежит следующая формула:



АЛЛЕН

В общем очерке полимеризации алленовых углеводородов было указано на важность исследования аллена, как простейшего представителя ряда. В силу симметричности частицы каждая ступень полимеризации представлена одним единственным углеводородом; это обстоятельство облегчает разделение составных частей сырого полимера. Второе существенное обстоятельство — минимальное число углеродных атомов в составе каждой ступени

полимеризации, а следовательно, и минимальная температура кипения, что очень важно при разделении перегонкой отдельных полимерных форм.

Получение аллена

Аллен получался по способу Густавсона[1] из трибромгидрина

$$CH_2Br—CHBr—CH_2Br.$$

Частицу бромистого водорода Густавсон отнимал, приливая по каплям трибромгидрин к помещенному в баллоне твердому едкому кали. Баллон нагревался на парафиновой бане до 145—150°. Непредельный дибромид



$$CH_2Br—CBr{=}CH_2$$

по мере образования отгоняется через холодильник. Выход 28%.

Введя небольшое усовершенствование, я получал дибромид с выходом в 85—90%. Усовершенствование заключается в том, что баллон снабжается дефлегматором и реакция ведется при пониженном давлении — миллиметров 80—100. Понижение давления позволяет держать температуру бани при 100—110°. В результате выход утраивается. Ближайшее исследование показало, что малые выходы обусловливаются образованием из трибромгидрина аморфного тела, содержащего бром. Повидимому, это тело представляет полимерную форму бромюра:



$$CH_2Br—C{\equiv}CH \quad \text{или} \quad CHBr{=}C{=}CH_2.$$

Непредельный дибромид кипит при 139—140°. Действием цинка в спиртоводной среде получается аллен. Следуя указаниям Густавсона, я не мог получить аллена, свободного от галоида. Как в спиртоводной среде, так и в абсолютном спирте реакция отнятия брома сопровождается восстановлением дибромида и образованием бромюра



$$CH_2{=}CBr—CH_3$$

[1] ЖРХО, **20**, 615 (*1888*).

с т. кип. 47—48°. Этот бромюр настолько летуч, что освободиться окончательно от него мне не удавалось; перегоняя много раз ожиженный аллен и пропуская через нагретый до 90° металлический натрий, я не мог удалить последних следов галоида; проба Бейльштейна всегда его обнаруживает. Полимеризуя такой аллен, я получал буроватую жидкость и много аморфного полимера. Когда было выяснено, что аллен очень чувствителен к катализаторам и в чистом состоянии полимеризуется иначе, явилась необходимость получить аллен свободным от галоида. Это достигается действием цинка на непредельный дибромид в эфирном растворе. Применяя изоамиловый эфир, я получал совершенно чистый аллен, но выходы аллена при этом невелики. Теоретический выход получается при применении обыкновенного эфира.

Полученный этим способом аллен содержит, даже после нескольких перегонок, следы эфира. Эта подмесь не вызывает изменений в характере полимеризации аллена.

Полимеризация аллена

Первый опыт полимеризации аллена был произведен в стальном приборе Ипатьева для больших давлений. Благодаря любезности В. Н. Ипатьева я имел возможность накачать около 30 г аллена непосредственно в прибор. Нагревание 3 суток при 140—150°. За это время давление упало от 58 атм. (при 150°) до 16. Осталось незаполимеризованным 1.5 л аллена. Все остальное количество превратилось в полутвердую каучукоподобную массу желтоватого цвета.

Полученный полимер совершенно непохож на полимеры других алленовых углеводородов. Это обстоятельство объясняется, повидимому, каталитическим воздействием металлических стенок прибора или покрывающих их окислов. Полимеризация в стеклянных трубках носит совершенно другой характер.

Аллен сгущался в тугоплавких трубках, охлаждаемых до —80°. Воздух из трубок вытеснялся азотом, и трубки запаивались. Чтобы избежать разрыва трубок при нагревании, я помещал их в приборы

Ипатьева, куда накачивал водород до 100 атм. Только при таком внешнем давлении можно быть уверенным в целости трубок при нагревании. Водород можно заменить рассчитанным количеством твердого угольного ангидрида, помещенного в приборе до его завинчивания. Нагревание производилось в термостате при 140° и длилось $3^1/_2$ дня. В этих условиях около половины аллена остается незаполимеризованным. [73] Охлажденная до —80° трубка вскрывалась и незаполимеризовавшийся аллен перегонялся в новую трубку, которая запаивалась и вновь нагревалась. Полимеризацию я доводил лишь до половины с той целью, чтобы по возможности удержать от дальнейшей полимеризации димер аллена — вещество очень непрочное.

Сырой полимер представляет бесцветную жидкость; на дне трубки всегда находится небольшое количество нерастворимого, хрупкого стекловатого полимера. Стенки трубки покрыты тонким, иногда незаметным слоем полимера. Сырой полимер до разгонки сохранялся во льду. Когда большая часть аллена была превращена в полимеры, отдельные порции были соединены и все подвергнуто фракционированной перегонке.

Перегонка велась в струе водорода; при атмосферном давлении гонится сначала немного эфира, бывшего подмешанным к аллену, и затем, при температуре около 60°, — очень небольшое количество димера. После этого давление понижалось до 90—100 мм. При 70—80° отходит тример. Остальные составные части отгонялись при давлении около 10 мм. Жидкая часть отгоняется до 185° при максимальной температуре бани 250°. В остатке неперегоняющийся полимер в виде бесцветной камеди.

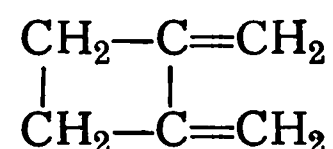
Путем многочисленных перегонок выделены следующие части:

Димера	5%
Тримера	15
1-го тетрамера	5
2 го тетрамера	22
Пентамера	18
Гексамера	10
В остатке полимера	25
Сумма	100%

Неожиданным казалось появление двух тетрамеров; впоследствии оказалось, что первый из них является димером димера; он образован по типу дивинила. Гептамера обнаружено не было. Полимерные формы, начиная от тримера и оканчивая гексамером, имеют ряд общих признаков; они жадно поглощают кислород воздуха, образуя с поверхности корку бесцветного продукта окисления, нерастворимого в углеводороде. Исключение представляет димер, для которого характерна способность чрезвычайно легко полимеризоваться, и первый тетраметр, представляющий вещество терпенного характера; при окислении все формы, образованные по алленовому типу, распадаются на муравьиную, щавелевую и янтарную кислоты. Все полимерные формы с $C(NO_2)_4$ дают темнобурую окраску; гидрогенизированные полимерные формы, не имеющие двойных связей, дают окраску светлее. Вязкость постепенно возрастает в ряду полимерных форм. Гексамер несколько жиже глицерина.

Исследование димера аллена

Этот углеводород представляет диметилен-1,2-циклобутан



Незначительное количество, непрочность и подмесь эфира помешали получить его в чистом состоянии. Это бесцветная жидкость резкого запаха, несколько напоминающего запах димера дивинила. Т. кип. 63—65°; возможно, что истинная температура кипения несколько выше; понижает ее некоторая подмесь эфира.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1111 г; CO_2 — 0.3646 г; H_2O — 0.1043 г

C_6H_8. Вычислено %: C — 90.00; H — 10.00

Найдено %: C — 89.50; H — 10.43

Определение удельного веса

Вес вещ. при 20.0° — 0.7828 г; вес воды при 4° — 1.0169 г

$d_4^{20.0} = 0.7698$

Определение молекулярной рефракции

$n_D^{20.0} = 1.42317$ C_6H_8 $|\overline{2}$. Вычислено: $MR_D = 26.83$

Найдено: $MR_D = 26.47$

Величина молекулярной рефракции указывает на нечистоту вещества.

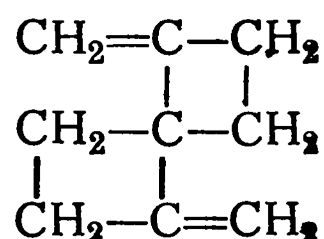
При окислении хамелеоном в водноацетоновом растворе получена янтарная кислота с т. пл. 182°, давшая ангидрид с т. пл. 119°.

Диметиленциклобутан как углеводород, принадлежащий ряду дивинила, должен полимеризоваться. При комнатной температуре он вскоре начинает мутиться от образования нерастворимого полимера. Порция, нагретая в трубочке при 150°, через несколько часов заполимеризовалась почти нацело. Димера (относительно аллена — тетрамера) образуется очень мало; полимер представляет прозрачное твердое тело, по всем признакам напоминающее полимер, который был обнаружен в трубках после нагревания аллена. Димер имеет тот же скипидарный запах и ту же температуру кипения, что и первый тетрамер аллена; эти вещества, очевидно, тождественны.

Во всех трех исследованных раньше алленах при полимеризации образуются в преобладающем количестве димеры. Для несимметричного диметилаллена их 60%; для симметричного и для триметилаллена их около 90%. По аналогии, надо думать, что и для аллена приблизительно сохраняются те же отношения. Относя первый тетрамер и весь полимер, получающийся при полимеризации аллена, на счет димера, найдем, что димер образуется в количестве: 5% + 5% + 25% = 35% (см. стр. 151).

Исследование тримера аллена

Тримеру принадлежит строение:



Это — вещество своеобразного запаха, с т. кип. 135° при 774 мм, 70.5° при 90 мм и 38° при 21 мм. При доступе воздуха окисляется; при этом на стенках сосуда, в котором он хранится, появляется белый налет. Перегнан над металлическим натрием.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1524 г; CO_2 — 0.5024 г; H_2O — 0.1390 г
C_9H_{12}. Вычислено %: С — 90.00; Н — 10.00
Найдено %: С — 89.90; Н — 10.13

Определение частичного веса по криоскопическому методу в бензоле

Навеска — 0.5027 г; растворителя — 21.4375 г. Депрессия = 0.996°
C_9H_{12}. Вычислено: $M = 120$
Найдено: $M = 118$

Определение удельного веса

Вес вещ. при 20.0° — 1.7488 г; вес воды при 4° — 2.0279 г
$d_4^{20.0} = 0.8624$

Определение молекулярного лучепреломления

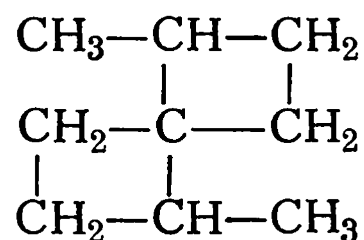
$n_D^{20.0} = 1.48064$	C_9H_{12} $\overline{|2}$. Вычислено:	$MR_D = 38.53$
$n_C = 1.47677$	Найдено:	$MR_D = 39.57$
$n_F = 1.48922$	Экзальтация	$= 1.04$
$n_G = 1.49694$		

При окислении тримера хамелеоном не удалось выделить продуктов неполного окисления; получены кислоты: муравьиная, щавелевая и янтарная.

Гидрогенизация тримера

Поглощение водорода в присутствии платиновой черни очень энергично. Присоединилось теоретическое количество водорода. Перегнанный над металлическим натрием углеводород кипит при 132° (756 мм) и представляет собой бесцветную жидкость, почти не имеющую запаха.

Строение:



Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1420 г; CO_2 — 0.4533 г; H_2O — 0.1662 г
C_9H_{16}. Вычислено %: C — 87.10; H — 12.90
Найдено %: C — 87.05; H — 13.00

Определение удельного веса

Вес вещ. при 20.0° — 0.8090 г; вес воды при 4° — 1.0148 г
$d_4^{20.0} = 0.7972$

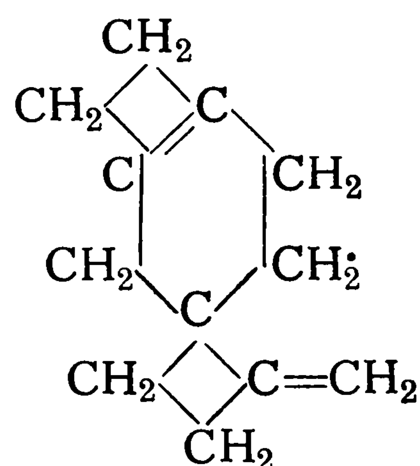
Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20.0} = 1.43459$ C_9H_{15}. Вычислено: $MR_D = 39.32$
$n_C = 1.43159$ Найдено: $MR_D = 40.55$
$n_F = 1.43950$ Экзальтация $= 1.23$
$n_G = 1.44410$

Исследование первого тетрамера аллена

Димер аллена, представляющий вещество, очень близкое по типу к диизопропенилу, полимеризуется легко. В отличие от диизопропенила полимера образуется относительно больше, и он нерастворим.

Димер димера (относительно аллена тетрамер), согласно схеме полимеризации производных дивинила, имеет такое строение:



Это — бесцветная жидкость с запахом скипидара, с т. кип. 72—74° при 9 мм. Перегнанный над металлическим натрием, он имеет следующие свойства.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1123 г; CO_2 — 0.3701 г; H_2O — 0.1026 г
$C_{12}H_{16}$. Вычислено %: C — 90.00; H — 10.00
Найдено %: C — 89.87; H — 10.15

Определение удельного веса

Вес вещ. при 20.0° — 0.9105 г; вес воды при 4° — 1.0167 г
$d_4^{20.0} = 0.8955$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20.0} = 1.50301$ $C_{12}H_{16}$ $\overline{|2}$.	Вычислено: $MR_D = 50.24$
$n_C = 1.49905$	Найдено: $MR_D = 52.82$
$n_F = 1.51204$	Экзальтация $= 2.58$
$n_G = 1.51999$	

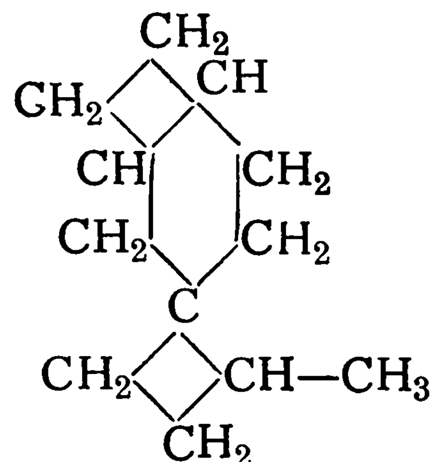
Очень интересно то обстоятельство, что этот углеводород при длительном нагревании в запаянной трубке при 150° медленно загустевает и затем начинает мутиться от выделения нерастворимого полимера. Незначительное количество вещества не позволило ближе исследовать этот процесс. Мне представляется наиболее вероятной предварительная диссоциация этого углеводорода на две частицы димера и превращение последнего в полимерную форму. Подтверждением этому служит то обстоятельство, что при нагревании этого тетрамера в пробирке появляется характерный запах димера. Этот факт аналогичен диссоциации димера циклопентадиена, с которым димер аллена имеет то общее, что с сопряженной системой связано кольцо.

Гидрогенизация первого тетрамера

Около одного грамма углеводорода прогидрогенизировано в присутствии платиновой черни при давлении, близком к атмосферному. Реакция заканчивается при энергичном встряхивании в 2 часа.

Поглощено количество водорода, отвечающее двум двойным связям. Дальнейшего поглощения водорода нет.

Строение:



Продукт гидрогенизации перегнан над металлическим натрием. Это бесцветная жидкость со слабым запахом и с т. кип. 77—78° при 13.5 мм.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1011 г; CO_2 — 0.3252 г; H_2O — 0.1118 г
$C_{12}H_{20}$. Вычислено %: C — 87.80; H — 12.90
Найдено %: C — 87.71; H — 12.29

Определение удельного веса

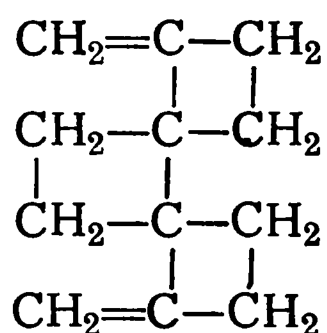
Вес вещ. при 20.0° — 0.2766 г; вес воды при 4° — 0.3187 г
$d_4^{20.0} = 0.8679$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20.0} = 1.46809$	$C_{12}H_{20}$. Вычислено:	$MR_D = 51.03$
$n_C = 1.46448$	Найдено:	$MR_D = 52.54$
$n_F = 1.47305$	Экзальтация	$= 1.51$

Исследование второго тетрамера аллена

Второй тетрамер представляет вещество, образованное по алленовому типу. Его строение:



Перегнанный над металлическим натрием, этот углеводород представляет бесцветную жидкость с запахом керосина. Т. кип. 101° при 10 мм.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1996 г; CO_2 — 0.6588 г; H_2O — 0.1798 г

$C_{12}H_{16}$. Вычислено %: C — 90.00; H — 10.00

Найдено %: C — 90.00; H — 10.01

Определение молекулярного веса в бензоле

Навеска — 0.4465 г; растворителя 21.6215 г. Депрессия = 0.669°

$(C_3H_4)_4$. Вычислено: $M = 160$

Найдено: $M = 154$

Определение удельного веса

Вес вещ. при 20.0° — 2.8410 г; вес воды при 4° — 3.0397 г

$d_4^{20.0} = 0.9346$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20.0} = 1.52624$ $C_{12}H_{16}$ $|\overline{2}$. Вычислено: $MR_D = 50.24$

$n_C = 1.52210$ Найдено: $MR_D = 52.57$

$n_F = 1.53579$ Экзальтация $= 2.33$

$n_G = 1.54396$

Гидрогенизация второго тетрамера

Водород присоединен в присутствии платиновой черни в приборе для больших давлений Ипатьева—Верховского. Начальное давление 26 атм. При непрерывном действии мешалки реакция для 5 г углеводорода закончилась в 3 часа. Гидрогенизированный углеводород перегнан над металлическим натрием и представлял собой бесцветную жидкость с т. кип. 95—96° при 13.5 мм.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1975 г; CO_2 — 0.6332 г; H_2O — 0.2184 г

$C_{12}H_{20}$. Вычислено %: C — 87.80; H — 12.20

Найдено %: C — 87.45; H — 12.30

Определение удельного веса

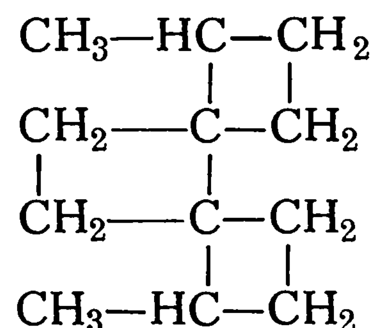
Вес вещ. при 20.0° — 1.7899 г; вес воды при 4° — 2.0279 г

$d_4^{20.0} = 0.8827$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D = 1.48289$	$C_{12}H_{20}$. Вычислено:	$MR_D = 51.03$
$n_C = 1.47950$	Найдено:	$MR_D = 53.05$
$n_F = 1.48941$	Экзальтация	$= 2.02$
$n_G = 1.49528$		

Строение:



Окисление второго тетрамера хамелеоном

Тетрамер аллена окисляется хамелеоном чрезвычайно легко. Окисление велось в водноацетоновом растворе. На 21 г углеводорода взято хамелеона 55 г в расчете довести окисление до дикетона. Однако удержать реакцию на этой ступени чрезвычайно трудно. Продукт реакции обработан по обычному. Получен водный раствор солей и слой легкого масла. Последнее перегнано при давлении 10 мм.

Получено:

11 г неокислившегося тетрамера;

1.5 г вещества кипящего 120—140°;

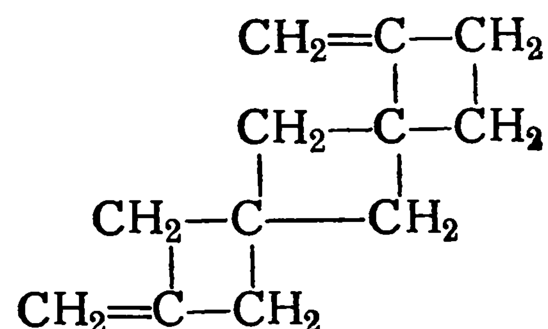
3.5 г камеди, неперегоняющейся без разложения.

Соли кислот извлечены из перекиси марганца кипящей водой и присоединены к полученному раньше водному раствору солей. После подкисления и извлечения эфиром получена смесь жидких и кристаллических кислот. Обнаружены муравьиная, щавелевая и янтарная кислоты.

Этот опыт показал, что получить и индивидуализировать кетоны не удастся. Ввиду этого была поставлена другая задача, разрешению которой я придавал большое значение. При изучении механизма полимеризации алленовых углеводородов являлась необходимость экспериментально решить вопрос: по какой форме, А или Б

(стр. 106), построены тримеры и высшие ступени полимеризации алленовых углеводородов. Легкая окисляемость тетрамера до кислот указывала путь к решению задачи.

В самом деле, из формулы тетрамера видно, что частица его может при окислении дать начало двум частицам муравьиной кислоты, двум янтарной и одной щавелевой. Молекула тетрамера, построенная по форме Б, могла бы образовать лишь одну частицу янтарной кислоты и имела бы вид:



1 г вещества формы А при количественном окислении даст maximum 1.47 г янтарной кислоты и 0.6 г щавелевой; вещество формы Б maximum может дать 0.73 г янтарной кислоты.[74] Отсюда ясно, что, получив янтарной кислоты больше 0.73 г, я разрешаю задачу в пользу формы А.

Для окисления было взято 1.1 г углеводорода и 11 г хамелеона; окисление велось, как выше описано. Водный раствор солей подкислен и извлечен эфиром в экстракторе в продолжение 12 часов. После отгонки эфира получено твердых кислот 1.5 г вместо теоретически необходимых 2.3 г. Кислоты растворены в таком количестве воды, чтобы при последующем осаждении щавелевой кислоты вся янтарная кислота оставалась в растворе. Раствор кислот нейтрализован аммиаком и осажден хлористым кальцием. Фильтрат от щавелевокальциевой соли подкислен и извлечен эфиром в экстракторе. После отгонки эфира получено сырой янтарной кислоты 0.65 г. Если учесть то обстоятельство, что при выполнении этого опыта неизбежны потери, что вместо теоретических 2.3 г получено кислот лишь 1.5 г, то необходимо признать, что тетрамер построен по форме А. Еще убедительнее данные, полученные при окислении гексамера.

Исследование пентамера

Пентамер представляет густоватую жидкость, почти не имеющую запаха. Т. кип. 131—132° при 10.5 мм. Перегнан над металлическим натрием.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1823 г; CO_2 — 0.6008 г; H_2O — 0.1674 г
$C_{15}H_{20}$. Вычислено %: C — 90.00; H — 10.00
Найдено %: C — 89.88; H — 10.20

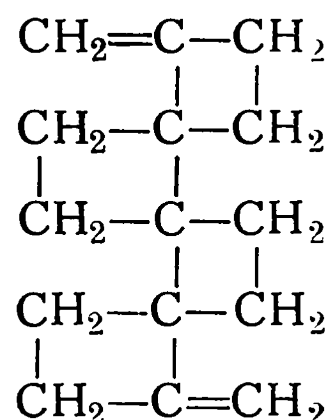
Определение удельного веса

Вес вещ. при 20.0° — 2.8879 г; вес воды при 4° — 3.0410 г
$d_4^{20.0} = 0.9498$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20.0} = 1.52814$ $C_{12}H_{20}|\overline{\underline{2}}$. Вычислено: $MR_D = 61.95$
$n_C = 1.52422$ Найдено: $MR_D = 64.85$
$n_F = 1.53765$ Экзальтация $= 2.90$
$n_G = 1.54591$

Пентамеру принадлежит формула:



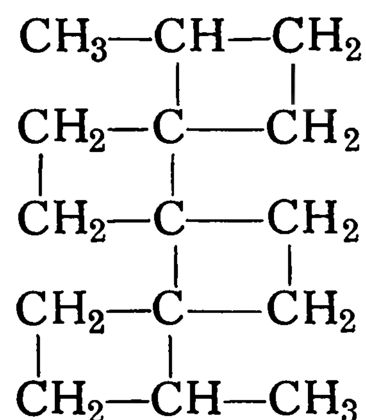
Эта формула, как я упоминал уже выше, не выражает пространственного расположения атомов. Формула, для которой это обстоятельство принято в расчет, дана на стр. 107.

Гидрогенизация пентамера

Водород присоединен при комнатной температуре в присутствии платиновой черни. Давление водорода близко к атмосферному. При постоянном встряхивании присоединение 2.5 г длится около 3 суток; такая медленность объясняется вязкостью вещества. Присо-

единилось количество водорода, отвечающее двум двойным связям. Продукт гидрогенизации перегнан над металлическим натрием. Это бесцветная густоватая жидкость со слабым запахом, с т. кип. 123.5—124.5° при 8 мм.

Строение:



Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1213 г; CO_2 — 0.3921 г; H_2O — 0.1297 г

$C_{15}H_{24}$. Вычислено %: C — 88.23; H — 11.77

Найдено %: C — 88.15; H — 11.88

Определение удельного веса

Вес вещ. при 20.0° — 0.9287 г; вес воды при 4° — 1.0148 г

$d_4^{20.0} = 0.9152$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20.0} = 1.49623$ $C_{15}H_{24}$. Вычислено: $MR_D = 62.74$

$n_C = 1.49265$ Найдено: $MR_D = 65.14$

$n_F = 1.50241$ Экзальтация $= 2.40$

$n_G = 1.50810$

Определение молекулярного веса в бензоле

Навеска — 0.3516 г; растворителя — 12.6244 г. Депрессия = 0.683°

$C_{15}H_{24}$. Вычислено: $M = 204$

Найдено: $M = 204$

Исследование гексамера

Гексамер — бесцветная вязкая жидкость, почти не имеющая запаха, т. кип. 170° при 10 мм.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска — 0.1121 г; CO_2 — 0.3696 г; H_2O — 0.1024 г
$C_{18}H_{24}$. Вычислено %: C — 90.00; H — 10.00
Найдено %: C — 89.90; H — 10.15

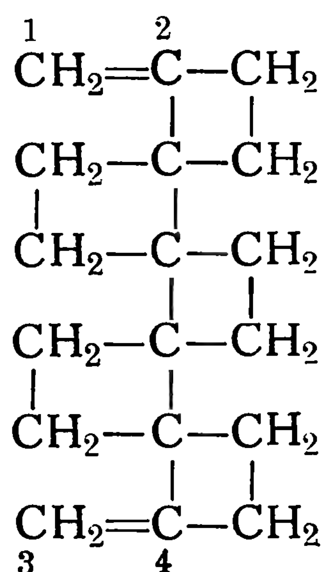
Определе́ние удельного веса

Вес вещ. при 20.0° — 1.9659 г; вес воды при 4° — 2.0223 г
$d_4^{20.0} = 0.9721$

Определение молекулярного лучепреломления

$n_D^{20.0} = 1.53869$ $C_{18}H_{24}$ F_2. Вычислено: $MR_D = 73.66$
$n_C = 1.53426$ Найдено: $MR_D = 77.30$
$n_F = 1.54817$ Экзальтация $= 3.64$
$n_G = 1.55648$

Строение:



Располагая эту формулу в пространстве, получим незамкнутое кольцо из шести центральных атомов алленовых групп. Два конечных атома (1,3) находятся по одну сторону основной плоскости; поэтому мыслимо замыкание цепи по 2,4 и 1,3 с образованием шестичленного и шестого четырехчленного колец. Получилась бы фигура шестиугольника, на каждой стороне которого построено четырехчленное кольцо; четырехчленные кольца расположены попеременно по одну и по другую сторону основной плоскости.

Это гипотетическое вещество обнаружено не было.

Окисление гексамера хамелеоном

Окисление гексамера было предпринято с той же целью, что и тетрамера; гексамер представляет условия более благоприятные для выбора между формами А и Б. Частица, построенная по первому типу, может образовать втрое больше янтарной кислоты, чем частица второго типа. 1 г гексамера формы А даст maximum 1.5 г янтарной (и 0.75 г щавелевой) кислоты, а формы Б — 0.5 г янтарной кислоты.

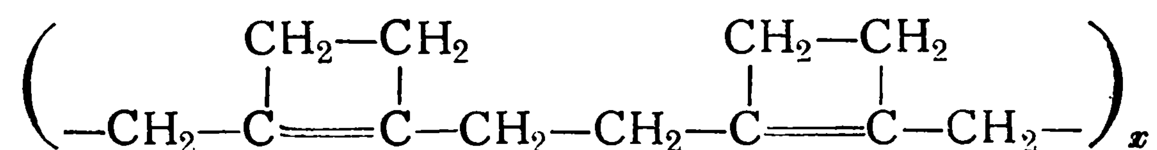
Гексамер окисляется труднее тетрамера.

Количество кислот определено, как при тетрамере. Взято 0.9 г гексамера, 9 г хамелеона. Получено сырой смеси кислот 1.25 г. Из этой смеси выделено 0.13 г щавелевой кислоты и 0.5 г янтарной. Если принять в расчет сгорание вещества и неизбежные потери, то вопрос о типе можно считать решенным.

О полимере аллена

При перегонке сырого полимера аллена остается в баллоне около 25% весьма вязкой жидкости, которая при охлаждении желатинизируется и со временем теряет свою растворимость. В нерастворимом состоянии этот полимер по внешним признакам напоминает тот нерастворимый полимер, который в небольших количествах образуется при полимеризации аллена в стеклянных трубках и в очень больших — в приборе Ипатьева.

Этот полимер нерастворим в спирте, эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде, гексане, ксилоле, сероуглероде, уксусной кислоте. Истертый в мелкий порошок и взболтанный с хлороформом, не подвергается действию озона. Природа его остается невыясненной; я считаю, что он образовался на счет димера аллена по типу дивиниловой полимеризации. В таком случае ему должна принадлежать структура, аналогичная полимерам ряда дивинила:



Об оптических свойствах четырехчленного кольца

Полимеризацией углеводородов ряда аллена мне удалось получить целый ряд производных циклобутана, в том числе несколько спиранов. Эти соединения представляют исключительный интерес со стороны оптических свойств. В настоящее время не приходится говорить о том значении, которое приобрели оптические константы для определения строения органических соединений.

Четырехчленное кольцо обусловливает значительную экзальтацию; поэтому в высшей степени важно установить по возможности точно и на обширном материале ту величину экзальтации, которая обусловлена присутствием этого конститутивного признака.

Уже Валлах[1] заметил, что пинен вызывает для луча *D* экзальтацию молекулярной рефракции +0.4. В последнее время [Оистлинг] Oestling,[2] сопоставив значительное число данных, для луча *D* нашел +0.48, причем наибольшее значение экзальтации для луча *D* было +0.57 и наименьшее +0.31 (циклобутан, имеющий исключительно малую величину экзальтации +0.21, исключен при вычислении средней величины). Наибольшая величина экзальтации +0.57 принадлежит одному из спиранов, именно диметиловому эфиру спирогептандикарбоновой кислоты.

Полученная мною средняя величина +0.60 значительно выше полученной (Oestling); она близка к значению этой величины у спирогептандикарбоновой кислоты.

В нижеследующей таблице[3] сопоставлены оптические данные производных циклобутана. Из непредельных углеводородов я включаю в таблицу лишь те, которые не имеют сопряженной системы связей.

Из величины экзальтации непредельного углеводорода вычтена величина экзальтации, обусловленной присутствием семициклических связей (эта последняя величина по данным Ауверса и Эллин-

[1] A., **252**, 140 (*1889*).

[2] J. Ch. Soc., **101**, 457 (*1912*).

[3] В расчет не приняты тример аллена, первый тетрамер аллена и гидрогенизированный димер симметричного диметилаллена, как дающие большие отклонения.

гера[1] в среднем равна +0.51 для луча *D*). Разность разделена на число колец. У гидрогенизированных углеводородов величина экзальтации разделена на число колец.

Название вещества	Экзальтация
Тример несимметричного диметилаллена	$\frac{2.28 - 0.51 \times 2}{2} = 0.63$
Второй тетрамер аллена	$\frac{2.33 - 0.51 \times 2}{3} = 0.44$
Пентамер аллена	$\frac{2.90 - 0.51 \times 2}{4} = 0.47$
Гексамер аллена	$\frac{3.64 - 0.51 \times 2}{5} = 0.52$
Диизопропил-1,2-циклобутан	0.40
Триметил-1,1,2-изопропил-3-циклобутан	0.60
Изопропил-1-циклобутанон-2	0.71
Гидрогенизированный тример аллена	$\frac{1.23}{2} = 0.62$
Гидрогенизированный тример несимметр. димера аллена	$\frac{1.50}{2} = 0.75$
Гидрогенизированный тетрамер аллена первый	$\frac{1.51}{2} = 0.75$
Гидрогенизированный тетрамер аллена второй	$\frac{2.02}{3} = 0.67$
Гидрогенизированный пентамер аллена	$\frac{2.40}{4} = 0.60$
Среднее	0.60

Средняя из 12 наблюдений величина экзальтации, вызываемой присутствием четырехчленного кольца, равна +0.60.

ГЛАВА VII

О СКОРОСТЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА ДИВИНИЛА И РЯДА АЛЛЕНА

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТЕЙ

После нагрева углеводород, способный полимеризоваться, представляет более или менее сложную смесь веществ, частичные веса

[1] A., 387, 200 (*1912*).

которых кратны частичному весу мономера. В простейшем случае, напр. при полимеризации диизопропенила при комнатной температуре, получается смесь двух компонентов — неизмененного мономера и полимера. При более высоких температурах возникает смесь моно-, ди- и полимера. Наиболее сложной из изученных мною является смесь веществ, получающаяся при полимеризации аллена; она состоит из мономера, димера, тримера, двух тетрамеров, пентамера, гексамера и полимера. Несимметрично замещенные аллены могут дать начало еще более сложной смеси, так как каждая ступень полимеризации может появляться в нескольких изомерных формах (три димера, четыре тримера и т. д.).

Весьма существенным является то обстоятельство, что некоторые продукты полимеризации, появляющиеся вначале, при дальнейшем нагревании подвергаются изменениям, иногда очень глубоким. Так, полимеры углеводородов ряда дивинила при длительном нагревании разжижаются; это обстоятельство, повидимому, связано с частичным или полным переходом из одной модификации в другую. Глубоким изменениям подвергаются димерные формы алленовых углеводородов — они полимеризуются далее по типу дивинила. Кроме того, и сами мономеры, не полимеризуясь даже, могут переходить в новые формы путем изомеризации (см. выше несимметричный диметилаллен).

Изменение во времени как самих углеводородов (ряд аллена), так и продуктов полимеризации не дает возможности выработать общий метод определения составных частей сырого полимера, основанный на измерении какого-либо физического свойства смеси (напр., вязкости, лучепреломления и т. п.). Эта задача осложняется еще тем обстоятельством, что определение констант для некоторых компонентов смеси, как коллоидальных, очень затруднительно.

Между тем, для изучения скоростей полимеризации являлась необходимость в методе наиболее общем, одинаково применимом если не ко всем, то по крайней мере к большинству изученных случаев. Я остановился на методе количественного разделения составных частей сырого полимера, воспользовавшись большой разницей в точках кипения мономерной и полимерных

форм. При этом пришлось сузить задачу определением только двух компонентов — мономера и „полимера", понимая под последним термином сумму всех веществ, являющихся результатом процесса полимеризации. Количественное разделение всех составных частей сырого полимера выполнимо с достаточной точностью лишь в некоторых исключительно благоприятных случаях, где число составных частей не больше трех и полимер практически нелетуч. Сравнительно легко и точно производится разделение составных частей заполимеризованного диизопропенила, у которого мономер кипит при 69°, димер — при 205° и полимер нелетуч.

Вообще разница в температурах кипения моно- и димерной форм изученных мною углеводородов колеблется от 100 до 170°; поэтому отделение мономера может быть без труда выполнено перегонкой.

Детали метода заключаются в следующем. От 2 до 10 г углеводорода запаивалось в трубку и нагревалось в совершенно темном термостате, удерживающем при 150° температуру с точностью до ±0.1°. Через определенные промежутки времени трубки вынимались, охлаждались и содержимое переливалось в тарированный баллон для перегонки; жидкость взвешивалась с точностью до 0.02 г. Баллон соединялся с очень малым прибором для перегонки, состоящим из холодильника и тарированного приемника. Для низкокипящих жидкостей я применял перегонку под атмосферным давлением, для высококипящих — под пониженным. Для поддержания кипения через капилляр пропускались пузырьки водорода. Нагревание на вудовом сплаве; температура последнего, возможно низкая в начале, под конец отгонки мономера доводилась до температуры, близкой к температуре кипения димера. Отогнанный мономер, в некоторых случаях и димер, а также остаток в баллоне взвешивались с точностью до 0.02 г.

Погрешности этого метода определяются следующими причинами:

1) потеря вследствие летучести мономера;

2) потеря от затраты жидкости на смачивание прибора;

3) неполнота разделения мономера и „полимера", а в более сложном случае мономера, димера и полимера;

4) полимеризация во время перегонки.

Потеря вследствие летучести мономера

Для летучих углеводородов этот источник вызывает наибольшую величину погрешности. Потеря вследствие летучести доведена до наименьшей величины тем, что прибор сообщается с атмосферой только тонким отверстием. Эта погрешность легко устраняется определением мономера по разности.

Потеря от затраты жидкости на смачивание прибора

Погрешность, вызываемая этой причиной, имеет некоторое значение в тех случаях, когда количество перегоняющейся части мало. В этих случаях необходимо вводить поправку, которая определяется эмпирически полной перегонкой некоторого количества жидкости. Разность веса сухого и смоченного прибора дает величину поправки. Перегнав несколько жидкостей, я нашел, что на смачивание прибора тратится в среднем 0.04 г жидкости. Так как изучавшиеся мною жидкости не обнаруживают больших различий в вязкости, я принимал величину поправки в 0.04 г для всех жидкостей.

Неточность разделения компонентов

При перегонке часть димера уносится парами мономера; часть мономера удерживается продуктами полимеризации. Испытание водной сернистой кислотой показало, что часть мономера, удержанного продуктами полимеризации, очень мала. Этой погрешностью я пренебрегал. Для димера, уносимого парами мономера, поправка была определена эмпирически на изопрене и диизопрениле; для обоих случаев она оказалась близкой и поэтому была принята для всех исследованных жидкостей. Для диизопренила определялось не только количество мономера и сумма продуктов полимеризации, но также количество ди- и полимера; для этого случая вводилась эмпирическая поправка на количество димера, удержанного полимером. Для уменьшения погрешности опыт располагался таким образом, чтобы количество полимера не превышало 1 г.

Поправка для димера

Приготовлены смеси:

5 г диизопропенила	5 г изопрена
5 г димера диизопропенила	5 г дипентена

После перегонки получено:

4.8 г диизопропенила	4.7 г изопрена
4.96 г димера диизопропенила	4.94 г дипентена

Мономеры тщательно перегнаны для определения увлеченного димера. После отгонки мономера осталось 0.02 г димера диизопропенила и 0.03 г дипентена. В среднем при разделении около 0.5% димера увлекается мономером. [75]

Поправка для полимера

Приготовлена смесь:
5 г димера диизопропенила
0.5 г полимера диизопропенила

После отгонки димера при 11 мм получено 4.9 г димера (с поправкой на смачивание прибора) и 0.51 г полимера. Удержанный димер повышает вес полимера на 2% (среднее из трех опытов).

Полимеризация во время перегонки

Для некоторых углеводородов скорость полимеризации настолько велика, что за время разделения составных частей может образоваться значительное количество продуктов полимеризации. Такие случаи, вообще говоря, встречаются не часто; из изученных мною сюда надо отнести низкокипящий димер несимметричного диметилаллена и фенил-1-бутадиен-1,3. Поправка была определена для последнего перегонкой 5 г вещества и взвешиванием остатка. При перегонке 5 г фенилбутадиена при 10 мм, длящейся 10 минут, заполимеризовалось 0.14 г, т. е. около 3%.

Для всех остальных веществ эта поправка не вводилась, так как при тех температурах, при которых производилось разделение (не выше 100°), за время опыта (около 10 минут) полимеризуется количество вещества, находящееся за пределами точности взвешивания.

О СКОРОСТЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА ДИВИНИЛА

Нагревание при 150°

Название вещества	Время нагревания (в часах)	Количество заполимеризовавшегося вещества (в %)
1. Изопрен	5	53
	15	79
	38	90
2. Пиперилен	15	30
	40	58
3. Циклопентадиен [1]	—	—
4. Диизопропенил	5	15.1
	15.5	38.4
	15.5	41.0
	36.5	59.4
	36.5	61.0
	60	71.8
	60	75.4
	133	87.2
	264	95.6
5. Гексадиен-2,4	35	23
6. Циклогексадиен-1,3	22.3	46
7. Диизокротил	24 × 90	Следы
8. Мирцен	4.5	53
	13.5	68
	115	78
	24 × 12	82.5
9. Диметилен-1,2-тетраметил-3,3,4,4-циклобутан (низкокипящий димер несимметричного диметилаллена) [2]	1	Около 30

---

[1] Штоббе [A., **391**, 151 (*1912*)], нагревая циклопентадиен полчаса при 135°, практически довел полимеризацию до конца.

[2] Сырой полимер высококипящего димера несимметричного диметилаллена представляет бесцветную вязкую жидкость, среднего — жидкость однородную при 150°, из которой при комнатной температуре выпадает полимер в виде бесцветных крупинок; сырой полимер низкокипящего димера такой же, как и среднего.

Название вещества	Время нагревания (в часах)	Количество заполимеризовавшегося вещества (в %)
10. Метилен-1-изопропилиден-2-диметил-4,4-циклобутан (средний димер несимметричного диметилаллена)	24 × 3	22.5
	24 × 10.7	53
	24 × 27	75
11. Диизопропилиден-1,2-циклобутан (высококипящий димер несимметричного диметилаллена)	24 × 11	3
	24 × 26	7
12. Фенил-1-бутадиен-1,3	0.0833	35
	0.25	64
	1	90

Из приведенных в таблице двенадцати углеводородов не были мною еще затронуты пиперилен, гексадиен-2,4 и циклогексадиен-1,3. Эти три углеводорода были мною получены в чистом состоянии в количестве всего нескольких граммов.

Пиперилен. Получен из гликоля,



$$CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_2(OH).$$

Гликоль переведен в дибромид действием бромистого водорода; после обработки хинолином получен углеводород с т. кип. 41—43°. Переведен в тетрабромид. Т. пл. тетрабромида 114°. Углеводород регенерировался цинком в спиртовом растворе. Перегнан над металлическим натрием; т. кип. 41.5°. Пиперилен полимеризуется с образованием вязкой жидкости; после отгонки мономера остается смесь ди- и полимера. Смесь эта значительно жиже таковой для изопрена; это указывает на образование меньшего (сравнительно с изопреном) количества полимера. Недостаток материала не позволил произвести более детальное исследование.

Гексадиен-2,4. Ацетонилацетон восстановлялся до гликоля действием водорода в присутствии платиновой черни при 140° в приборе Ипатьева—Верховского. Гликоль действием бромистого водорода переведен в дибромид; последний обрабатывался хинолином. Полученный углеводород кипит в пределах 78—88°. К углеводороду присоединен бром; кристаллический тетрабромид отделен

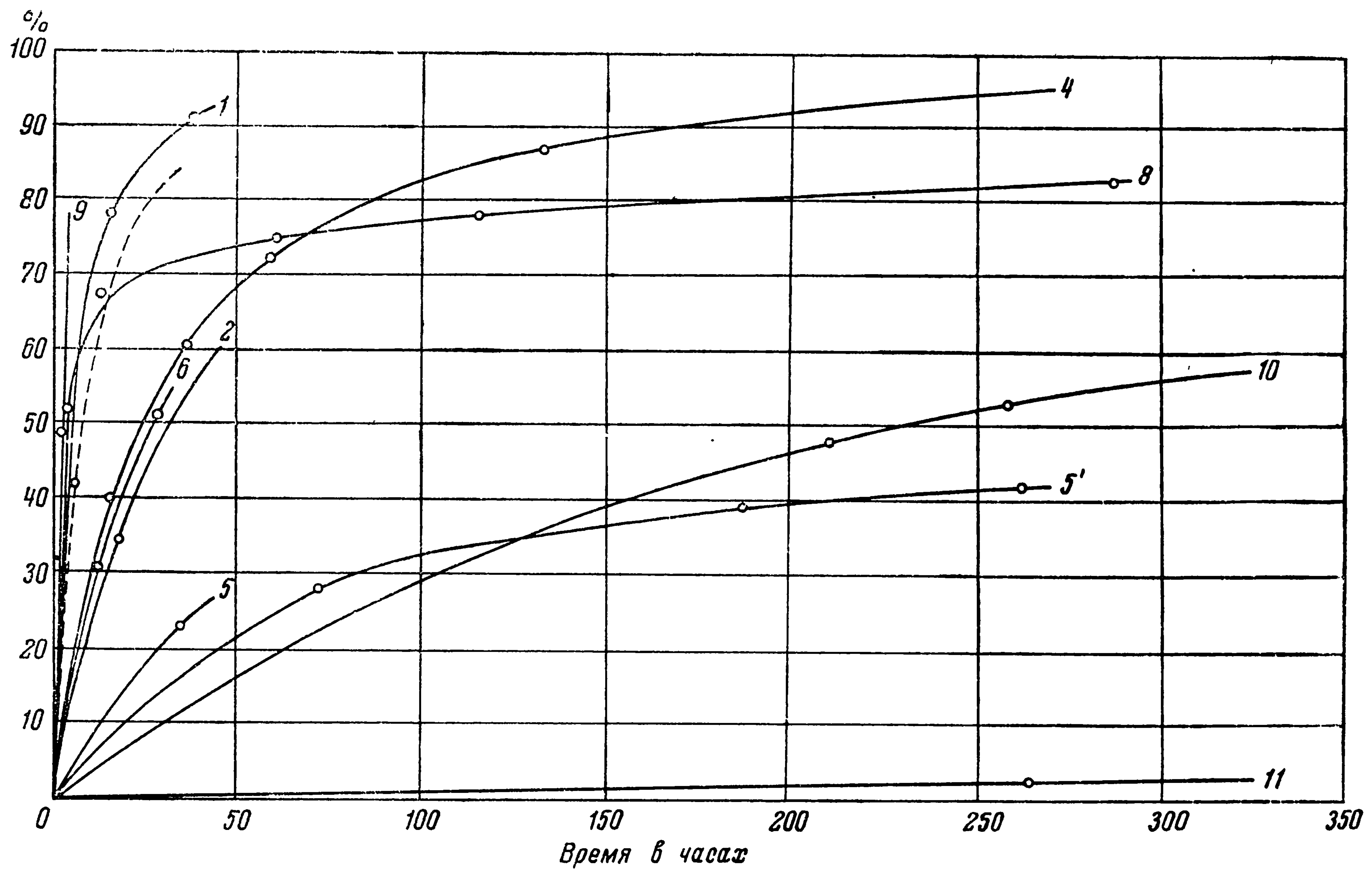

%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
50
100
150
200
250
300
350
Время в часах
1
2
4
5
5'
6
8
9
10
11

Рис. 1.

от жидкого; он неоднороден; кристаллизацией из горячего хлороформа получен тетрабромид с т. пл. 180°. Углеводород регенерирован цинком в спиртовом растворе. Перегнан над металлическим натрием. Т. кип. 87°. Полученная после нагревания смесь ди- и полимера значительно жиже таковой для изомерного диизопропенила. Димер представляет жидкость, кипящую при 87—88° при 19 мм; полимер — вязкая, каучукоподобная масса.

Циклогексадиен-1,3. В. Н. Ипатьев любезно предоставил мне некоторое количество циклогексена. Присоединив бром и обработав хинолином, я получил углеводород с т. кип. 80°. Присоединением брома получена смесь жидких и кристаллических продуктов. Кристаллический тетрабромид перекристаллизован. Т. пл. 86—87°. Углеводород регенерирован цинком. Перегнан над металлическим натрием. Полимеризация ведет к образованию димера и полимера.

Результаты приведены в таблице и изображены в виде кривых на рис. 1. Номера кривых соответствуют номерам углеводородов таблицы. По оси абсцисс отложено время в часах, по оси ординат — количество заполимеризовавшегося вещества в процентах. Кривые циклопентадиена и фенилбутадиена сливаются с осью ординат, а кривая диизокротила — с осью абсцисс. Пунктиром изображена кривая скорости несимметричного диметилаллена, приведенная для сравнения со скоростями полимеризации алленовых углеводородов.

Кривые, вообще говоря, не пересекаются. Исключение представляют кривая мирцена *8* и кривая *5'*; последняя принадлежит гексадиену-2,4, полученному из кристаллического тетрабромюра с т. пл. 165—175°, недостаточно очищенного фракционированной кристаллизацией. Чистому углеводороду принадлежит кривая *5*. Ненормальный побег этих кривых вызван одной и той же причиной — подмесью неполимеризующегося вещества. Для мирцена кривая становится параллельной оси абсцисс, когда количество полимера достигает 82.5% (см. выше мирцен стр. 98); изучение таблицы и рис. 1 приводит к некоторым существенным выводам; при этом надо принять в расчет следующие обстоятельства. Температура нагрева 150° была выбрана как наиболее удобная, но вместе с тем

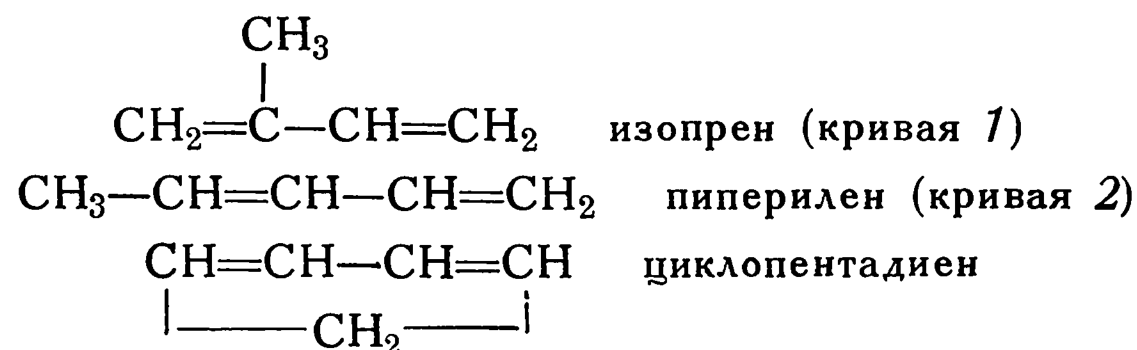
она является совершенно случайной. Полимеризуясь при этой температуре, вещества не находятся в сравнимых условиях. Поэтому кривые рис. 1 в целом не представляют ясно выраженной правильности.

Сравнимые условия полимеризации были бы созданы, если бы полимеризация велась при соответственных температурах. Это условие во многих случаях трудно выполнимо.

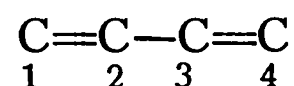
Условие сравнимости приблизительно выполнено для изомеров, т. е. таких веществ, которые имеют близкие температуры кипения, а следовательно, и близкие критические температуры. [76] Поэтому необходимо таблицу и рис. 1 рассматривать по частям, сравнивая данные для изомеров.

Таблица представляет три такие группы: C_5, C_6 и C_{10}.

Группа C_5. Сюда относятся:



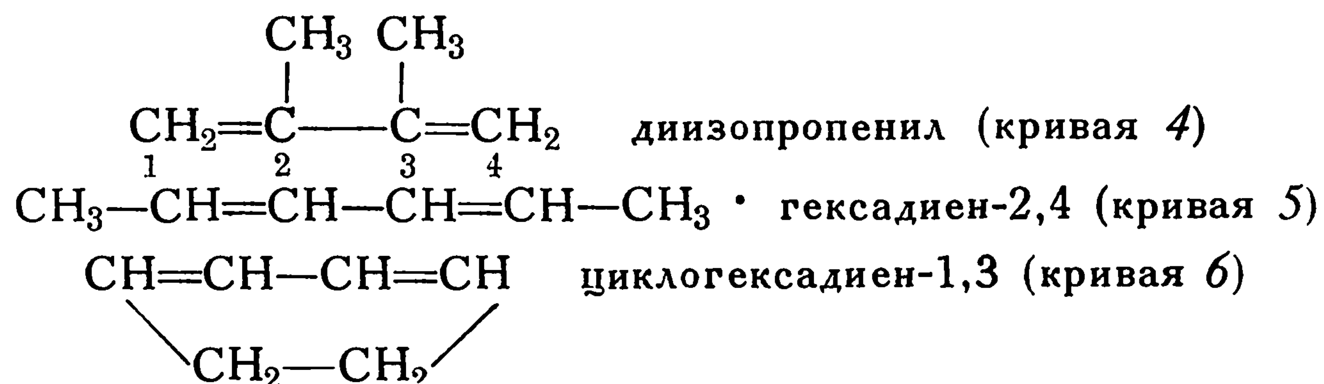
Сравнивая кривую изопрена *1* и кривую пиперилена *2*, мы видим, что перемещение метиловой группы из положения 2 в положение 1 сопряженной системы



вызывает уменьшение скорости полимеризации.

Пиперилен и циклопентадиен близки по строению цепи. Замыкание пятичленного кольца вызывает громадное увеличение скорости полимеризации. Из исследования Штоббе следует, что при 150° циклопентадиен полимеризовался бы практически моментально.

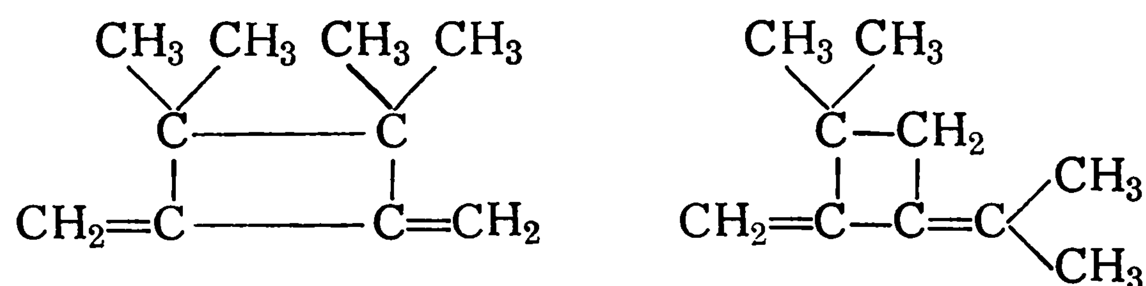
Группа C_6. Сюда относятся:



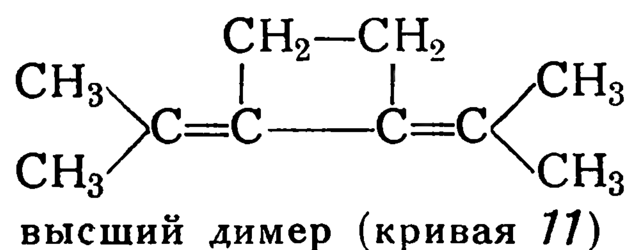
Перемещение двух метиловых групп из положения 2 и 3 в положение 1 и 4 уменьшает скорость более чем в два раза. Выше (стр. 47) я развивал мысль, что скорость полимеризации при прочих равных условиях должна быть пропорциональна ненасыщенности конечных атомов сопряженной системы. У диизопропенила они более ненасыщены, он и полимеризуется скорее.

Замыкание кольца гексадиена сильно повышает скорость полимеризации, однако не в такой степени, как для пентадиена. Скорость полимеризации циклогексадиена приблизительно равна таковой для диизопропенила.

Группа C_{10}. Сюда относятся три димера из несимметричного диметилаллена:



низший димер (кривая *9*)[1] средний димер (кривая *10*)



высший димер (кривая *11*)

Последовательное изменение скелета от низшего до высшего вызывает последовательное и при том громадное изменение скоростей полимеризации. С увеличением массы заместителей у центральных атомов скорость полимеризации возрастает.

Сопоставляя результаты исследования скоростей полимеризации этих трех групп, приходим к выводу:

I. В рядах изомеров при перемещении заместителей от крайних атомов сопряженной системы к средним скорость полимеризации возрастает; при обратном перемещении она убывает.

[1] Эта кривая определена недостаточно точно, так как материала было у меня очень мало.

II. Образование кольца цепью, имеющей сопряженную систему, повышает скорость полимеризации.

Таблица и рис. 1 не дают возможности проследить изменение скорости в гомологических рядах, так как гомологи полимеризованы при условиях несравнимых. Полимеризация гомологов при соответственных температурах встречает ряд затруднений. Во-пер-

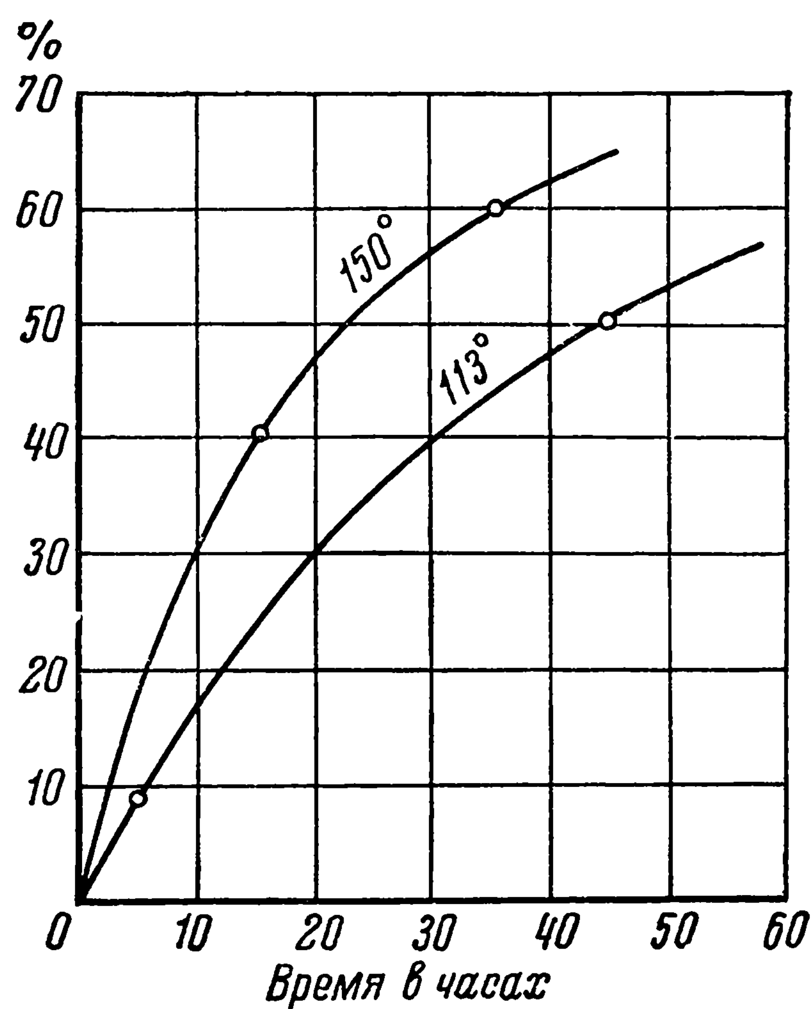


Рис. 2.

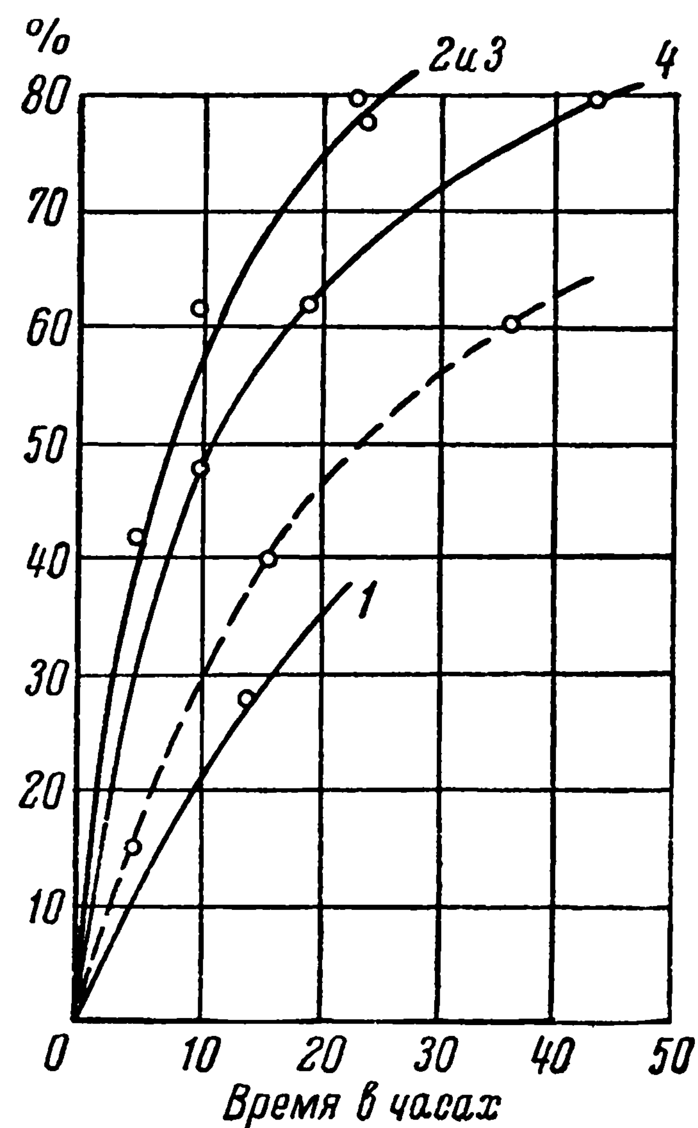


Рис. 3.

вых, одни члены ряда приходится полимеризовать при температурах низких, когда процесс течет слишком медленно, другие — при слишком высоких, когда процесс может итти неправильно. Во-вторых, соответственные температуры точно неопределимы, так как неопределима критическая температура веществ полимеризующихся. Я беру для изомеров C_6H_{10} среднюю т. кип. 70° и для изомеров C_5H_8 среднюю т. кип. 39°.[77] Принимая температуру кипения при атмосферном давлении за $^2/_3$ критической и считая температуру нагрева 150° основной для диизопропенила, я получаю

соответственную температуру нагрева для изопрена 113°. При этой температуре для изопрена получено:

Изопрен 113°

Время нагрева (в часах)	Количество заполимеризовавшегося вещества (в %)
5	7.7
45	50.0

На рис. 2 сопоставлены кривые диизопропенила (150°) и изопрена (113°). Сравнение с рис. 1 показывает, что кривые этих двух углеводородов поменялись местами. Изопрен полимеризуется медленнее. Дивинил, для которого соответственная температура лежала бы около 75°, дал бы кривую, расположенную правее изопреновой. К сожалению, я не имел возможности точно определить положение этой кривой.

Сравнивая два гомолога, замещенных у крайних атомов системы, находим обратные отношения. Если принять для пиперилена за основную температуру нагрева 150°, для диизокротила, который кипит при 137°, соответственная температура нагрева будет 283°. Нагревание произведено несколько выше — при 290°.

Диизокротил 290°

Время нагревания (в часах)	Количество полимера (в %)
24 × 3	20
24 × 10	50

Кривая полимеризации диизокротила при 290° почти точно совпадает с кривой *10* на рис. 1. Сопоставление ее с кривой пиперилена при 150° (кривая *2*) показывает, что диизокротил полимеризуется значительно медленнее.

Из рассмотрения этих отношений надо сделать следующий вывод:

III. В гомологическом ряду увеличение массы заместителей при средних атомах сопряженной системы повышает, а увеличение при крайних атомах

понижает скорость полимеризации, если нагревание вести при соответственных температурах.

Приведенные выше правильности выведены для того случая, когда заместителем является жирный радикал. Совершенно особняком стоит фенил-1-бутадиен-1,3. Хотя заместитель находится у крайнего атома сопряженной системы, скорость полимеризации оказывается сильно повышенной.

О СКОРОСТЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА АЛЛЕНА

Нагревание при 150°

Название вещества	Время нагревания (в часах)	Количество заполимеризовавшегося вещества (в %)
1. Аллен	15	28
2. Несимметричный диметилаллен	2	19
	6	42
	23.5	78
3. Симметричный диметилаллен	2	20
	10	60
	23.5	79
4. Триметилаллен	5	32.5
	9	48
	44	80

Данные этой таблицы графически изображены на рис. 3. Пунктиром обозначена кривая скорости диизопропенила, приведенная для сравнения скоростей двух классов углеводородов.

При рассмотрении данных таблицы и рис. 3 бросается в глаза тот весьма любопытный факт, что симметричный и несимметричный диметилаллены в пределах погрешности опыта имеют тождественные скорости; кривые этих углеводородов (*2* и *3*) совпадают.

I. Скорость полимеризации изомерных углеводородов ряда аллена не зависит от положения замещающих групп.

В гомологическом ряду (рис. 3) в случае нагревания при одной и той же температуре правильностей не наблюдается. Так, кривая ско-

рости триметилаллена расположена между кривой аллена и кривой диметилалленов.

Картина совершенно изменится, если полимеризацию вести при соответственных температурах. Принимая основной температуру нагрева 150° для триметилаллена, для несимметричного диметилаллена получаем соответственную температуру 113°, а для аллена 27° (т. кип. 32°).

Несимметричный диметилаллен 113°

Время нагревания (в часах)	Количество заполимеризовавшегося вещества (в %)
5	2.5
20	9.8
68	28.5

Аллен 27°

100	Следы

Рис. 4 изображает эти результаты графически, где кривая 150° отвечает триметилаллену, а кривая 113° — несимметричному диметилаллену; кривая аллена сливается с осью абсцисс. Две первые кривые поменялись местами сравнительно с рис. 3. Получилась последовательность, отвечающая гомологическому ряду.

II. В гомологическом ряду с увеличением массы заместителей скорость полимеризации углеводородов ряда аллена растет, если нагревание вести при соответственных температурах.

Приведенные два положения получают весьма простое общее объяснение при рассмотрении степени ненасыщенности отдельных атомов алленовой группы



Центральный атом наиболее ненасыщен; поэтому естественнее всего допустить, что соединение двух частиц происходит в первую фазу при посредстве этих атомов. Очевидно, скорость полимеризации при прочих равных условиях должна быть пропорциональна степени ненасыщенности центрального атома. Введение двух метиловых групп увеличивает ненасыщенность центрального атома;

при этом безразлично, расположатся эти группы у одного или обоих конечных атомов: степень ненасыщенности центрального атома измениться от этого не должна [78]. С этой точки зрения становится понятным тот факт, что симметричный и несимметричный диметилаллены полимеризуются с одинаковыми скоростями.

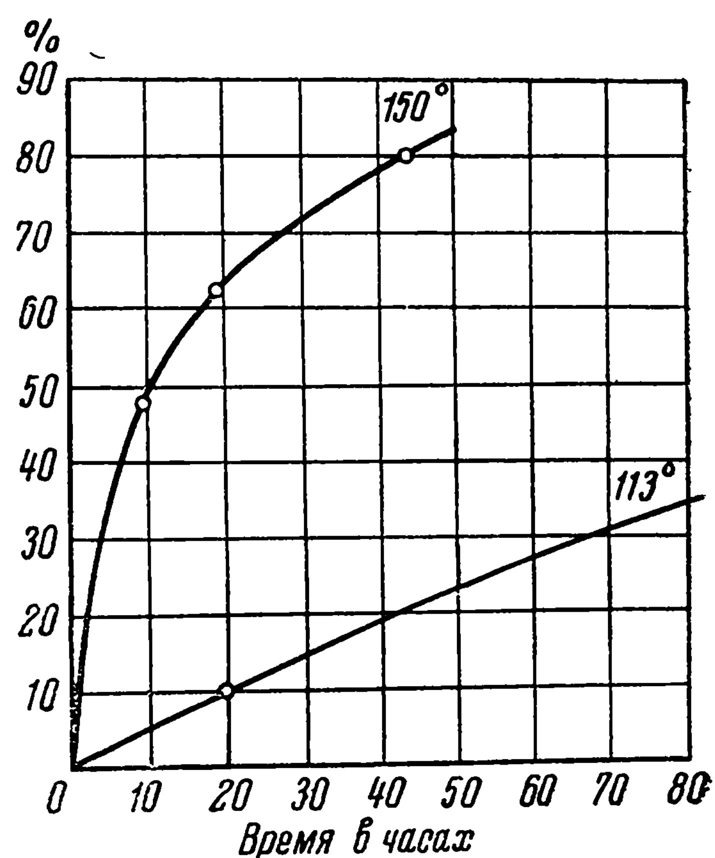


Рис. 4.

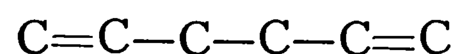
Увеличение числа заместителей повышает степень ненасыщенности центрального атома; поэтому при сравнимых условиях в гомологическом ряду скорости должны возрастать.

Изучение скоростей и приведенных выше правильностей в свою очередь служит подтверждением правильности принятого для алленовых углеводородов типа полимеризации при посредстве центральных атомов алленовой группы.

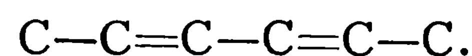
Глава VIII

К ВОПРОСУ О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА ДИАЛЛИЛА

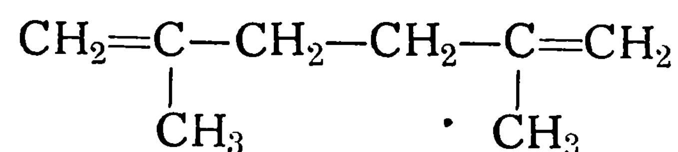
А. Е. Фаворский[1] показал, что углеводороды ряда диаллила



под влиянием нагревания со спиртовой щелочью изомеризуются в производные дивинила



Так, диаллил изомеризуется в гексадиен-2,4, а диизобутенил



в диизокротил.

[1] ЖРХО, **23**, 291 (*1891*).

В первой главе я подчеркнул ту роль, какую играют изомерные превращения при полимеризации. Такие превращения в отсутствии катализатора совершаются, конечно, медленнее. Весьма естественным является предположение, что при полимеризации производных диаллила совершается предварительный переход к типу дивинила. С этой стороны я исследовал диаллил.

Нагревая чистый диаллил в пределах 150—200° в течение 8 суток, я не мог обнаружить никаких изменений. Пришлось поднять температуру до 250°; при этой температуре за 10 суток заполимеризовалось около 40% диаллила. Отогнанный мономер кипит не при 61° (т. кип. чистого диаллила), а при 61—67°.

Фракционировкой мономер разбит на две части: 61—61.5° (90%) и 61.5—67° (10%). Наличность изомеризации несомненна.

Сырой полимер состоит из смеси димера (около 15%) и нерастворимого бесцветного каучукоподобного полимера (85%). Димер — жидкость своеобразного запаха; т. кип. 97—98° при 20 мм. Полимер озонируется с трудом; еще труднее озонид разлагается водой. Водный раствор имеет альдегидные реакции.

Полимеризуя гексадиен при 150°, я получил димер, совершенно отличный от димера диаллила. Это — жидкость с т. кип. 88—90° при 20 мм, отличающаяся по запаху от димера диаллила.

Это отличие я объясняю тем обстоятельством, что диаллил пришлось долго нагревать при высокой температуре. Продукты полимеризации при этом подвергаются глубоким изменениям.

Чтобы найти подтверждение этой мысли, я нагревал небольшое количество гексадиена-2,4 десять суток при 250°. Отогнанный димер кипит уже не при 88—90°, а при 90—97° (20 мм).

Преобладает вышекипящий изомер с т. кип. 96—98°, по запаху напоминающий димер диаллила.

Полимер, полученный в этом случае, однако не похож на полимер диаллила: он значительно более растворим в хлороформе. Это последнее отличие не может иметь большого значения, так как полимер диаллила легко подвержен изменениям. Так, диаллил отгонявшийся много раз от заполимеризованной части, в конце концов, при нагревании до 225—250° нацело, без образования

димера, полимеризуется в твердое, прозрачное, хрупкое стекловидное тело, совершенно нерастворимое и не похожее на описанный выше полимер.

Разрешение вопроса о типе полимеризации производных диаллила наталкивается на значительные затруднения; главное из них то, что первая фаза — изомеризация — требует такой высокой температуры, какой без изменений не выдерживают продукты полимеризации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая монография представляет отчет по циклу работ, предпринятых в области явлений полимеризации. Как отчет, она не претендует на цельность и законченность. Сфера явлений полимеризации настолько нова и обширна, что настоящее исследование является лишь фрагментом преимущественно экспериментальной стороны того образа, который получит со временем эта область. Большое теоретическое значение и непосредственное соприкосновение с техникой приготовления искусственных каучуков обещает ей быстрое развитие.

Приношу благодарность Физико-математическому факультету СПб. университета за предоставление средств на напечатание настоящей монографии.

Приношу глубокую и искреннюю признательность учителю моему, Алексею Евграфовичу Фаворскому, обратившему мое внимание на область явлений полимеризации, и Вячеславу Евгениевичу Тищенко, в лаборатории которого исследование произведено и благодаря вниманию и помощи которого создалась обстановка, необходимая для этого исследования.

При экспериментальном выполнении некоторых частей исследования мне оказали помощь вольнослушатели Нина Алексеевна Скавронская и Борис Константинович Мережковский. Пользуюсь случаем выразить им мою сердечную благодарность.

2
ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ [1]

Статья X[1]

О ДЕЙСТВИИ НЕКОТОРЫХ СИЛИКАТОВ НА НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

(Совместно с *Е. П. Филоненко*)

(Из Химической лаборатории Военно-медицинской академии)

Л. Г. Гурвич,[2] изучая явления адсорбции, заметил, что под влиянием слабо прокаленного флоридина или флоридовой земли (силиката, широко применяемого в нефтяной промышленности для обесцвечивания нефтяных продуктов) амилен превращается в диамилен, пинен же полимеризуется.

Уже при первых наших опытах с применением флоридина и других силикатов в качестве полимеризующего агента мы заметили, что наряду с непредельными соединениями, которые флоридином полимеризуются, имеется много и таких, которые к флоридину относятся совершенно индифферентно. В приводимом ниже экспериментальном материале можно найти случаи, где непредельные соединения хранились запаянными с флоридином в продолжение нескольких лет и не испытали при этом никаких изменений.

---

1 ЖРХО, **42**, 949 (*1910*); **43**, 820, 1124, 1735 (*1911*); **45**, 1249, 1388, 1390 (*1913*); **48**, 997 (*1916*); **54**, 223 (*1922*).

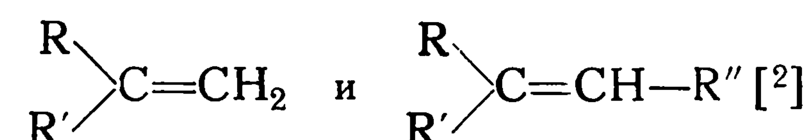
2 ЖРХО, **47**, 827 (*1915*).

Особенно интересен тот факт, что некоторые из тех веществ, которые полимеризуются с легкостью при нагревании, напр. несимметричный диметилаллен,[1] или даже при комнатной температуре, хотя бы и очень медленно, напр. дивинил,[2] совершенно неспособны полимеризоваться под влиянием флоридина.

Первый из приведенных углеводородов, несимметричный диметилаллен, стоял с флоридином при комнатной температуре 3 месяца, а ожиженный дивинил — больше 1 года, и ни тот, ни другой не испытали никаких изменений. В то же время изопрен, гомолог дивинила, энергично полимеризуется при прибавлении к нему флоридина.

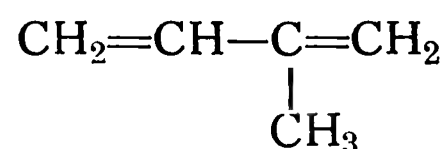
Для разъяснения этого вопроса нами было исследовано отношение флоридина к большому числу непредельных, преимущественно этиленовых соединений. При этом были обнаружены следующие правильности.

Из этиленовых соединений полимеризуются с флоридином лишь те, которые являются производными несимметрично двузамещенного и трехзамещенного этилена. Полимеризуются этилены, построенные по типу:



Этилен, однозамещенные, симметрично двузамещенные и четырехзамещенные этилены не полимеризуются.

Это правило в полной мере приложимо и к двуэтиленовым соединениям. Те из них, которые содержат в своем составе хотя бы один из вышеприведенных комплексов, как напр. изопрен,



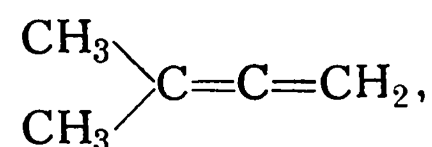
полимеризуются; остальные не полимеризуются.

Алленовые производные, не будучи ни двузамещенными несимметричными производными этилена, ни трехзамещенными, не должны полимеризоваться с флоридином, если исключено нагревание. Из этого

[1] С. В. Лебедев, ЖРХО, **43**, 820 (*1911*).

[2] С. В. Лебедев, ЖРХО, **43**, 1124 (*1911*).

класса нами был обследован лишь один несимметричный диметилаллен



который не обнаружил способности полимеризоваться с флоридином.

Из ацетиленовых производных были исследованы изопропилацетилен и третично-бутилацетилен. Оба они не полимеризуются; повидимому, это свойство ацетиленовых производных вообще.

Способность несимметрично двузамещенных и трехзамещенных этиленов полимеризоваться под влиянием некоторых силикатов напоминает давно уже известное свойство тех же веществ растворяться в серной кислоте и ею полимеризоваться. Ближе всего действие серной кислоты, несколько разведенной водой (2 весовых части H_2SO_4 и одна весовая часть H_2O).

Действие силикатов, однако, и энергичнее и чище. При серной кислоте наблюдается и выделение SO_2, и осмоление продуктов, тогда как при флоридине не наблюдается даже и признаков осмоления. Продукты полимеризации всегда совершенно бесцветны. Замечены и резкие отклонения. Так, напр., пиррол, столь энергично полимеризующийся под влиянием серной кислоты, не обнаружил никаких признаков полимеризации при хранении с флоридином в запаянной трубке в течение двух лет. То же надо сказать и об ацетиленовых углеводородах.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИСПЫТАНИЕ СИЛИКАТА

Нами применялось несколько силикатов, но так как описанные здесь опыты произведены с флоридином, мы ограничимся описанием способа приготовления только этого силиката.

Наш флоридин, фирмы Бенсмен, светлосерого цвета. Его состав: SiO_2 — 55.3%; $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ — 21.0%; $MgO + CaO$ — 4.3%; $K_2O + Na_2O$ — 1.9%; H_2O — 17.9%.

Потерявший при прокаливании до красного каления всю воду флоридин — розового цвета. Такой флоридин совершенно неспособен вызывать полимеризацию непредельных веществ.

При умеренном прокаливании при температуре в 275—325° он легко теряет 12—12.3% H_2O. Дальнейшая потеря воды при длительном многочасовом нагреве происходит крайне медленно. Такой флоридин наиболее активен. Он серого цвета. Прокаливание мы вели в тиглях или чашках в воздушной бане или в трубке в электрической печи. Время нагрева — 2 часа.

Прокаливание при температурах 200° и ниже, сопровождавшееся потерей воды 9—10%, давало нам малоактивный флоридин.

Перекаленные образцы флоридина, потерявшие более 12.5% воды, мало или совсем неактивны.

Очевидно, флоридин содержит воду двух типов. Легко теряющиеся 12—12.3% воды представляют, может быть, адсорбированную воду. Трудно теряющиеся 5%, повидимому, — конституционная вода. Потеря ее сопровождается глубокими изменениями природы вещества и его поверхностных свойств.[1]

Испытание активности

Испытание активности прокаленных образцов флоридина мы построили на способности флоридина полимеризовать изобутилен с чрезвычайной легкостью. Газообразный изобутилен, пропускаемый через слой флоридина, тотчас же. полимеризуется в смесь жидких полимерных форм, которые смачивают флоридин. При образцах флоридина хорошей активности смачивание наступает уже через 1—2 минуты. Неактивные образцы флоридина или совсем не смачиваются при пропускании изобутилена или смачивание наступает нескоро.

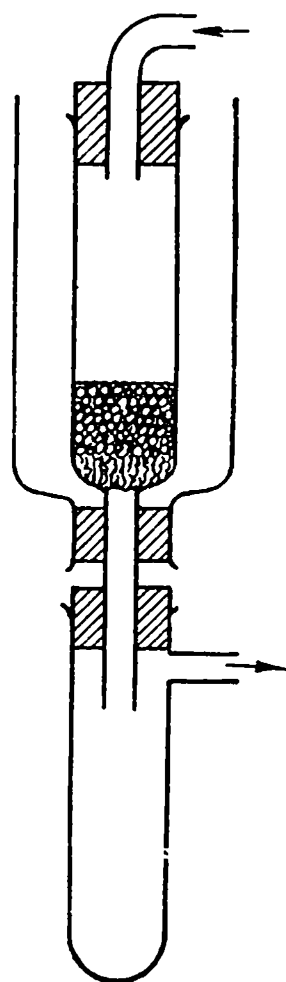
Прибором для испытания служила трубка длиной в 10 и диаметром в 1—1.5 см (см. рисунок), переходящая в более тонкую трубку. В эту трубку на слой стеклянной ваты насыпался слой флоридина в 2 см. Трубка окружена водяной ванной. Внешнее охлаждение необходимо, так как при полимеризации пропускаемого изобутилена температура флоридина настолько повышается

---

[1] Гурвич, ЖРХО, **47**, 823 (*1915*).

(до 130—140°), что полимерные формы отчасти испаряются и уносятся током изобутилена, отчасти деполимеризуются. Смачивание флоридина или совсем не наступает или наступает лишь при длительном пропускании изобутилена.

При длительном пропускании изобутилена через прибор, снабженный внешним охлаждением, полимерные формы стекают вниз и могут быть собраны.



Этот процесс превращения газообразного тела в смесь жидких полимеров настолько демонстративен и легко осуществим, что мы рекомендуем его в качестве лекционного опыта.

Приготовленный флоридин должен храниться в хорошо закрытой посуде, иначе со временем, поглощая влагу из воздуха, он теряет свою активность. Флоридин, употреблявшийся нами, был или зернистый с диаметром зерна около 0.5 мм, или порошковатый.

Производство опыта

К исследуемому непредельному соединению, охлажденному до 0°, прибавлялся охлажденный же флоридин. Флоридин мы обыкновенно брали 25—100% от веса непредельного соединения. Сосуд со смесью запаивался и хранился при комнатной температуре от нескольких дней до нескольких месяцев.

Были, впрочем, случаи, когда вещество с флоридином хранилось несколько лет.

По вскрытии сосуда жидкость сливалась и исследовалась. Флоридин, адсорбирующий большие количества исследуемого вещества, в случае нужды экстрагировался эфиром.

Вопрос о том, наступила или нет полимеризация, решался перегонкой испытуемого вещества. Весьма летучие жидкости отгонялись прямо с флоридина. Взвешиванием находилась прибыль веса флоридина.

В качестве примера приведу опыт испытания флоридином изопропилэтилена. Этот углеводород был тщательно освобожден от изомеров промыванием серной кислотой. Его т. кип. 21°. В двух баллонах было запаяно по 15.0 г флоридина и 25.0 г изопропилэтилена. Баллоны часто встряхивались. Первый вскрыт через 3 суток, второй — через 10 суток. Вскрытый баллон присоединялся к холодильнику и углеводород отгонялся на водяной кипящей бане. После отгонки баллон с флоридином взвешивался.

Результаты:	I [опыт]	II [опыт]
Отогнано углеводорода	23.5 г	23.3 г
Удержано флоридином	0.7 „	0.7 „
Сумма	24.2 г	24.0 г
Потеря при перегонке	0.8 „	1.0 „

Полимеризации нет. Температура кипения отгонявшегося углеводорода была 21°. В обоих опытах флоридином адсорбировано одно и то же количество углеводорода — 4.6% по весу флоридина.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФЛОРИДИНОМ [3]

В нижеследующей таблице приведены те непредельные соединения, которые были подвергнуты действию флоридина. В последней графе указаны те продукты, которые образуются при полимеризации.

Изучение структуры этих продуктов нами производится. Для несимметричного дифенилэтилена результаты исследования опубликованы.[1]

В приведенной таблице обозначены звездочкой формулы тех соединений, которые не полимеризуются флоридином, но для которых склонность к полимеризации вообще констатирована.

Из газообразных веществ, приведенных в таблице, этилен был испытан только в газообразном состоянии пропусканием через слой флоридина; пропилен, бутилены и дивинил были испытаны как в газообразном состоянии, так и в сжиженном. Стильбен был испытан в расплавленном состоянии.

[1] ЖРХО, **54**, 223 (*1922*); B., **56**, 2349 (*1923*).

	Формула вещества	Длительность опыта	Отношение к флоридину	Что получается в результате полимеризации
Однозамещенные	1) $CH_2{=}CH_2$	3 часа	Не полимеризуются	
	2) $CH_2{=}CHBr$ *	30 дней		
	3) $CH_2{=}CH{-}CH_3$	30 „		
	4) $CH_2{=}CH{-}CH(CH_3)_2$	10 „		
	5) $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ *	7 „		
Симм. двузамещенные	6) $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ *	2 года		
	7) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$	7 дней		
	8) $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}C_6H_5$ *	3 дня		
	9) $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}COOC_2H_5$ *	7 дней		
Несимметрично двузамещенные	10) $CH_2{=}C(CH_3)_2$	30 „	Полимеризуются	Непрерывный ряд полимерн. форм от димера до полимера весьма высокого част. веса.
	11) $CH_2{=}C(CH_3)(C_2H_5)$	7 „		Димер, тример, полимеры.
	12) $CH_2{=}C(CH_3)(C_6H_5)$	9 „		Димер, тример, полимеры.
	13) $CH_2{=}C(C_6H_5)_2$	30 „		Две димерные[1] формы.
	14) $CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2{-}C(CH_3)_3$	10 „		Не исследованы.
	15) $CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$ *	10 „		Не исследованы.
	16) $CH_2{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2$ *	10 „		Не исследованы.
	17) $CH_2{=}C(CH_3){-}(CH_2)_2{-}C(CH)_3{=}CH_2$	20 „		Не исследованы.

[1] ЖРХО, **54**, 223 (*1922*); B., **56**, 2349 (*1923*).

Продолжение

	Формула вещества	Длительность опыта	Отношение к флоридину	Что получается в результате полимеризации
Трехзамещенные	18) $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3$	7 дней	Полимеризуются	Димер и тример.
	19) $(CH_3)_2C{=}CH{-}C(CH_3)_3$	10 „		Димер и тример.
	20) $(CH_3)_2C{=}CH{-}C(CH_3)_3$	15 „		Не исследованы.
	21) $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$	7 „	Не полимеризуются	
	22) $(CH_3)_2C{=}C{=}CH_2$ *	30 „		
	23) $(CH_3)_2CH{-}C{\equiv}CH$ *	10 „		
	24) $(CH_3)_3C{-}C{\equiv}CH$ *	10 „		
	25) Пиррол *	2 года		

ПРИЛОЖЕНИЯ МЕТОДА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФЛОРИДИНОМ [4]

Свойство флоридина полимеризовать лишь несимметричные двузамещенные и трехзамещенные производные этилена можно использовать для выполнения двух задач:

1. Различение несимметричных двузамещенных, трехзамещенных производных этилена от остальных степеней замещения этилена.

Из изложенного выше ясно, как практически осуществляется эта задача. Можем еще добавить, что для летучих соединений легко констатировать наступление полимеризации получением на глянцевитой бумаге неисчезающего масляного пятна.

2. Отделение несимметричных двузамещенных и трехзамещенных производных этилена от остальных степеней замещения этилена.

Смесь этиленовых производных различной степени замещения запаивается с порошковатым флоридином (разные по весу коли-

чества) и выдерживается при встряхивании и комнатной температуре несколько суток в зависимости от активности флоридина и свойств полимеризующейся части. Незаполимеризовавшаяся часть отделяется от полимеров перегонкой.

Таким способом было произведено отделение дивинила от изобутилена. Смесь этих газов хранилась запаянной с флоридином семь суток. Из вскрытой трубки неполимеризующийся дивинил был переведен в газометр; он оказался совершенно чистым.

Во многих случаях заполимеризовавшаяся часть не должна считаться потерянной, так как часто удается деполимеризовать полимерные формы нагреванием их с флоридином до невысокой температуры. Во многих случаях процесс деполимеризации протекает очень гладко, но иногда он сопровождается значительными осложнениями, причем не только возникают формы изомерные с исходным мономером, но появляются частицы более богатые и менее богатые углеродом, чем исходный мономер.

Явления деполимеризации будут описаны позже.

3
ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Статья XII[1]

О ПОЛИМЕРНЫХ ФОРМАХ ИЗОБУТИЛЕНА[2]

(Совместно с *Г. Г. Коблянским*)

(Из Лаборатории общей химии Военно-медицинской академии)

На склонность изобутилена к полимеризации впервые указал А. М. Бутлеров. Возбудителем полимеризации служила серная кислота различной крепости. В ряде статей А. М. Бутлеров[1] показал условия образования ди- и триизобутилена и пролил свет на структуру этих соединений. Эти работы могут служить образцом блестящей и утонченной интуиции.

Впоследствии С. В. Лебедевым и Е. П. Филоненко[2] было показано, что изобутилен полимеризуется под влиянием некоторых слабо прокаленных силикатов с необыкновенной легкостью. При этом было констатировано образование ряда полимерных форм от ди- до гексамера и наличие высших полимерных форм, не разделимых перегонкой.

В настоящей работе нами показано, что изобутилен полимеризуется также без всякого возбудителя при одном лишь нагревании и что этот процесс обратим.

---

[1] ЖРХО, **5**, 187 и 302 (*1873*); **8**, 279 и 351 (*1876*); **9**, 38 (*1877*); **11**, 197 (*1879*); **14**, 199 (*1882*).

[2] ЖРХО, **57**, 127 (*1925*).

Мы дополняем данные А. М. Бутлерова о полимеризации изобутилена в присутствии серной кислоты некоторыми новыми фактами. Мы подробно описываем процесс полимеризации под влиянием силиката флоридина и даем характеристику выделенных полимерных форм.

Наконец, на основании полученного экспериментального материала мы указываем на те пути, по которым совершается процесс полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. О полимеризации изобутилена при нагревании

Ожиженный изобутилен был запаян в двух трубках иенского тугоплавкого стекла. Для предохранения трубок от разрыва они были помещены в Ипатьевские приборы для высоких давлений, куда был накачан углекислый газ до 50 атм. Трубки были греты в термостате 14 дней при 200°. После охлаждения до комнатной температуры было отмечено сокращение объема жидкого изобутилена на 1—2%. После отгонки неизменившегося изобутилена был получен полимер в количестве около 6—8% в виде бесцветной жидкости. При перегонке этого полимера получен был только триизобутилен. Других полимерных форм мы не обнаружили, по всей вероятности потому, что располагали незначительным количеством материала. Высших форм, во всяком случае при термополимеризации, не может образоваться много, так как выше 200° по нашим наблюдениям начинается диссоциация высокомолекулярных полимерных форм.

II. О полимеризации изобутилена в присутствии серной кислоты

Мы получили около килограмма полимерных форм по Бутлерову, пропуская изобутилен через серную кислоту (5 частей H_2SO_4 и 1 часть H_2O). Нас интересовали главным образом высшие полимерные формы, на образование которых указывал А. М. Бутлеров, но которых он не исследовал. Интересовал нас также вопрос

об однородности получаемого этим способом триизобутилена. Располагая более совершенными аппаратами для разделения жидких смесей перегонкой, мы надеялись легче выделить однородные полимерные формы, чем то было доступно А. М. Бутлерову.

При перегонке сырого полимера мы получили:

1) диизобутилена (т. кип. до 140°) — 1%; 2) триизобутиленов (т. кип. 140—185°) — 90%; 3) вышекипящий остаток (т. кип. выше 185°) — 9%.

Триизобутиленовая фракция и остаток были подвергнуты тщательной фракционированной перегонке с шестишариковым дефлегматором Н. Н. Соковнина.

При этом оказалось, что тример Бутлерова расчленяется на два изомера. Один, составляющий не менее 90% смеси триизобутиленов, кипит при 56° и 10 мм, а другой, количество которого около 10%, кипит при 75—77° и 12 мм, т. е. в вакууме их точки кипения отличаются градусов на 16—17. Ниже приведены константы обеих изомерных форм.

Любопытно то, что вышекипящий тример не найден при перегонке полимерных форм, полученных с флоридином. Таких полимеров нам пришлось перегнать значительные количества, и ненахождение вышекипящего тримера говорит за то, что при действии флоридина на изобутилен этот изомер или вовсе не образуется, или образуется в очень малых количествах. Повидимому, этот триизобутилен есть продукт изомерного превращения низкокипящего изомера под влиянием серной кислоты. Это последнее соображение подтверждается следующим обстоятельством.

При деполимеризации[1] пентамера изобутилена (полученного действием флоридина) нагреванием его с флоридином до 200° он распадается на ди- и триизобутилен. Этот последний несомненно неоднороден и содержит примесь вышекипящего изомера. Здесь, очевидно, мы имеем дело с изомерным превращением, вызванным действием флоридина при повышенной температуре.

---

[1] Работа по деполимеризации полимерных форм изобутилена вскоре будет напечатана [3].

Тщательная фракционированная перегонка полимеров, кипящих выше триизобутилена, дала фракции индивидуальных веществ, в общем напоминающих таковые для полимеров, полученных действием флоридина. Однако эти фракции труднее разделимы перегонкой, повидимому, от примеси изомерных форм, отсутствующих во флоридиновых полимерах.

Приводим характеристику обоих тримеров, полученных при полимеризации изобутилена серной кислотой по Бутлерову.

Нижекипящий триизобутилен

В смеси тримеров его не менее 90%. Его константы: т. кип. — 179—181° (исправл.) и 56° при 10 мм.

Определение удельного веса

Вес вещ. при 20° — 2.3100 г; вес воды при 4° — 3.0433 г

$d_4^{20} = 0.7590$

Определение молекулярной рефракции

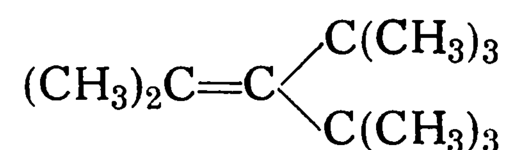
$n_C^{20} = 1.42846$ $C_{12}H_{24}$ F1. Вычислено: $MR_D = 57.15$

$n_D^{20} = 1.43138$ Найдено: $MR_D = 57.34$

$n_F^{20} = 1.43732$

$n_G^{20} = 1.44254$

А. М. Бутлеров приписал этому углеводороду формулу



Эту формулу нельзя считать окончательно установленной.

Вышекипящий триизобутилен

При полимеризации он образуется в незначительном количестве (около 10% смеси триизобутиленов). Перегнанный над металлическим натрием, он имеет следующие свойства: т. кип. 195—196° (исправл.) и 75—77° при 12 мм.

Определение удельного веса

Вес вещ. при 20° — 2.3613 г; вес воды при 4° — 3.0415 г

$$d_4^{20} = 0.7763$$

Определение молекулярной рефракции

$n_C^{20} = 1.43775$	$C_{12}H_{24}$ F_1.	Вычислено: $MR_D = 57.15$
$n_D^{20} = 1.44062$		Найдено: $MR_D = 57.10$
$n_F^{20} = 1.44674$		
$n_G^{20} = 1.45206$		

Высококипящий триизобутилен, подобно низкокипящему, есть этиленовый углеводород. В присутствии платиновой черни он точно присоединяет количество водорода, рассчитанное по формуле.

III. О полимеризации изобутилена в присутствии флоридина

Условия полимеризации изобутилена. Прибор для полимеризации изобутилена в присутствии флоридина, описанный С. В. Лебедевым и Е. П. Филоненко,[1] состоял из стеклянной трубки диаметром около 3 см, муфты для охлаждения и приемника с газоотводной трубкой. В трубку на слой стеклянной ваты насыпался слой зерненого активированного флоридина высотой 5—6 см, весом около 5 г. В муфту наливалась вода, температура которой обычно бывала около 10°. Флоридин активировался двухчасовым прокаливанием при температуре около 300°.

Отмечено было Л. Г. Гурвичем[2] и подтверждено С. В. Лебедевым,[3] что нарастание активности флоридина идет параллельно с потерей влаги, причем оптимум активности совпадает с потерей 12—13% влаги, что происходит при температуре около 300°. Нами были произведены попытки удаления влаги при комнатной температуре в вакууме над H_2SO_4 и P_2O_5 и при 200°. В первом случае, в вакууме

---

[1] ЖРХО, **57**, 127 (*1925*).

[2] ЖРХО, **47**, 805 (*1915*); **48**, 837 (*1916*).

[3] ЖРХО, **57**, 127 (*1925*).

над H_2SO_4 через 5 месяцев и вакууме над P_2O_5 через 40 дней, флоридин потерял от 11.4 до 11.7% влаги и полимеризации изобутилена не вызывал. Во втором случае при 200° при обыкновенном давлении флоридин терял 10% влаги и обнаруживал слабую способность вызывать полимеризацию. Из изложенного видно, что активирование силиката есть процесс сложный. Одного удаления влаги недостаточно. Требуется еще термическая обработка не ниже некоторой определенной температуры. Вопрос об активировании силикатов нами исследуется [4].

Изобутилен для наших опытов готовился дегидратацией изобутилового спирта в присутствии Al_2O_3 по способу В. Н. Ипатьева.

При пропускании изобутилена через описанную выше трубку с активированным флоридином последний тотчас же начинает смачиваться, и через минуты три в приемник начинают падать капли жидкости. Число капель в минуту обычно быстро достигает 20 и затем медленно убывает. Температура флоридина в первый момент пропускания через него изобутилена сразу подымается до 110—135°, затем быстро падает до 50°, дальнейшее падение температуры постепенно замедляется и в промежутке 40—35° падение температуры длится около 2 часов. Один заряд катализатора давал в среднем около 50 г сырых полимеров. Если на следующий день через тот же „уставший" катализатор пропускать изобутилен, то температура флоридина подымается на 12—15°, скорость полимеризации устанавливается примерно раза в два больше, чем в конце опыта прошлого дня и затем температура и скорость полимеризации медленно падают.

При выборе условий для полимеризации изобутилена в присутствии флоридина была произведена попытка определить границы температур, при которых может происходить полимеризация изобутилена.

Довольно энергичная полимеризация наблюдалась при пропускании изобутилена во флоридин, охлажденный до —80° смесью эфира и твердой угольной кислоты. Охлаждающая смесь во время опыта энергично кипит от выделяющейся при полимеризации теплоты.

Полимеризация при обыкновенной температуре описана выше.

При 200° изобутилен полимеризуется с трудом. Трубка с флоридином помещалась в электрическую печь и нагревалась до 200°, и затем изобутилен медленно пропускался сквозь флоридин. В холодильнике, соединенном трубкой с флоридином, конденсировалось очень малое количество жидкости, похожей на диизобутилен. При температуре 290° происходит частичное разложение изобутилена; флоридин чернеет от выделившегося угля. Полимеризации практически нет.

Изложенные выше факты дают определенное указание на замедление процесса полимеризации с повышением температуры выше комнатной. Обусловлено это тем, что с повышением температуры в присутствии флоридина возникает обратный процесс деполимеризации. Уже при 70° он нами констатирован для триизобутилена.

Длительное соприкосновение образующихся полимеров с флоридином повышает процент высших полимерных форм. Это подтверждают следующие опыты. Жидкий изобутилен, запаянный в трубке с флоридином, выдерживался при комнатной температуре трое суток. При перегонке состав полимеров оказался следующим: 1) до 170° — 4%, 2) от 170 до 185° — 25%, 3) остаток выше 185° — 71%.

Параллельный опыт, проведенный в течение 24 суток, дал результат, совпадающий с первым. Очевидно, уже по истечении 3 дней полимеры при соприкосновении с флоридином достигают определенного состава, который изменяется от дальнейшего соприкосновения с флоридином лишь очень медленно. Если же пользоваться газообразным изобутиленом, как описано выше, и образовавшиеся полимерные формы возможно скорее изолировать от дальнейшего действия флоридина, то в среднем получается продукт такого состава: 1) до 170° — 18%, 2) от 170 до 185° — 51%, 3) остаток выше 185° — 31%.

Этим последним способом и были получены полимеры, послужившие материалом для дальнейшего исследования.

Описание полимерных форм изобутилена

Полученный, как описано выше, продукт полимеризации изобутилена представляет собой бесцветную прозрачную жидкость. Эта жидкость удерживает в растворенном состоянии значительные количества изобутилена. Состав сырого полимера, после многократных фракционных перегонок, оказался следующим:

	Т. кип.		
1) Диизобутилен $(C_4H_8)_2$	101—102°		— 17%
2) Триизобутилен $(C_4H_8)_3$	174—175		— 50
3) Тетраизобутилен $(C_4H_8)_4$	105—106	при 7 мм	— 17
4) Пентаизобутилен $(C_4H_8)_5$	147—149	„ 7 „	— 5
5) Гексаизобутилен $(C_4H_8)_6$	158—161	„ 2.5 „	— 1
6) Гептаизобутилен $(C_4H_8)_7$	182—186	„ 2 „	— 0.5
7) Вышекипящий остаток	— —	—	— 9.5
		Сумма	100%

Диизобутилен $(C_4H_8)_2$. Бесцветная летучая жидкость, т. кип. 101—102° при 762 мм.[1]

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 0.7402 г; вес воды при 0° — 1.0063 г
Вес вещ. при 20° — 0.7240 г

$$d_0^0 = 0.7356, \quad d_4^{20} = 0.7195.$$

Определение молекулярной рефракции

$n_C^{20} = 1.40911$ C_8H_{16} F_1. Вычислено: $MR_D = 38.68$

$n_D^{20} = 1.41123$ Найдено: $MR_D = 38.71$

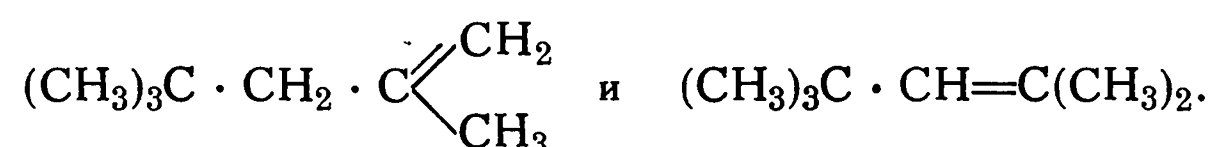
$n_F^{20} = 1.41805$

$n_G^{20} = 1.42317$

[1] Диизобутилен, полученный Бутлеровым действием разведенной H_2SO_4 на жидкий изобутилен при 100°, — т. кип. 102.5° при 762 мм, $d^0 = 0.734$. [См:] ЖРХО, **9**, 38 (*1877*).

Диизобутилен, полученный Кондаковым действием $ZnCl_2$ на эквимолекулярную смесь триметилкарбинола и изобутилена, — т. кип. 101—101.7°, $d^0 = 0.7326$. [См.:] ЖРХО, **28**, 789 (*1896*).

По температуре кипения и удельному весу это диизобутилен Бутлерова, хорошо изученный Бутлеровым,[1] Вагнером,[2] Прилежаевым[3] и представляющий смесь двух изомеров



Диизобутилен Бутлерова и диизобутилен, полученный нами в присутствии флоридина, были количественно прогидрогенизированы в присутствии платиновой черни. Кривые скоростей гидрогенизации обоих димеров близки, что указывает на их одинаковый состав.

Особым опытом установлено, что диизобутилен в присутствии флоридина полимеризуется нацело в тетраизобутилен. Диизобутилен был выдержан при комнатной температуре в запаянной трубке с флоридином 4 месяца. Отделенная от флоридина жидкость вся перегналась при 105—107° при 7 мм. Димерные формы служат предметом нашего особого исследования ввиду того, что они представляют особый интерес для выяснения механизма процесса полимеризации.

Триизобутилен $(C_4H_8)_3$. Бесцветная жидкость, т. кип. 178.5—179.5° (исправл.).[4]

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 0.7796 г; вес воды при 0° — 1.0063 г
Вес вещ. при 20° — 0.7648 г

$$d_0^0 = 0.7747; \; d_4^{20} = 0.7600.$$

---

1 ЖРХО, **9**, 38 (*1877*).

2 Е. Вагнер. Диссертация: К реакции окисления непредельных соединений.

3 ЖРХО, **42**, 1387 (*1910*).

4 Триизобутилен, полученный Бутлеровым действием H_2SO_4 на изобутилен, т. кип. 177.5—178.5°, $d^0 = 0.774$. [См.:] ЖРХО, **11**, 197 (*1879*).

Триизобутилен, полученный Мальбо, Жентиль нагреванием изобутилового спирта с $ZnCl_2$ в присутствии изобутилхлорида, т. кип. 178—181° при 768 мм. [См.:] C.r., **108**, 959 (*1889*).

Триизобутилен, полученный Милобецким, Сахновским из триметилкарбинола действием PCl_3 и пиридина, т. кип. 178—180° при 752 мм. [См.:] C., *1918*, **1**, 912.

Определение молекулярной рефракции

$n_C^{20} = 1.42818$ $C_{12}H_{24}$ F_1. Вычислено: $MR_D = 57.15$

$n_D^{20} = 1.43060$ Найдено: $MR_D = 57.23$

$n_F^{20} = 1.43724$

$n_G^{20} = 1.44253$

По своим константам этот триизобутилен, повидимому, тождествен с низкокипящим тримером, выделенным из триизобутилена Бутлерова.

Триизобутилен не полимеризуется с заметной скоростью в присутствии флоридина. Запаянный в трубке с флоридином в течение 4 месяцев не изменил температуры кипения. Триизобутилен гидрируется в присутствии платиновой черни с очень малой скоростью, характерной для четырехзамещенного этилена.

Тетраизобутилен $(C_4H_8)_4$. Бесцветная жидкость, т. кип. 106° при 7 мм.

0.1534 г вещ.: CO_2 — 0.4790 г; H_2O — 0.1980 г
Найдено %: C — 85.14; H — 14.34
$C_{16}H_{32}$. Вычислено %: C — 85.62; H — 14.38

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 0.8125 г; вес воды при 0° — 1.0063 г
Вес вещ. при 20° — 0.7994 г

$d_0^0 = 0.8074$; $d_4^{20} = 0.7944$.

Определение молекулярной рефракции

$n_C^{20} = 1.44551$ $C_{16}H_{32}$ F_1. Вычислено: $MR_D = 75.62$

$n_D^{20} = 1.44817$ Найдено: $MR_D = 75.62$

$n_F^{20} = 1.45451$

$n_G^{20} = 1.45993$

Тетраизобутилен образуется, как указано выше, полимеризацией диизобутилена. Он заметно не полимеризуется в присутствии флоридина. Запаянный в трубке с флоридином в течение 4 месяцев не изменил температуры кипения. Он гидрируется в присутствии платиновой черни с очень малой скоростью.

Пентаизобутилен $(C_4H_8)_5$. Вязкая бесцветная жидкость, т. кип. 148° при 7 мм.

0.2162 г вещ.: CO_2 — 0.6840 г; H_2O — 0.2808 г
Найдено %: C — 85.49; H — 14.39
$C_{20}H_{40}$. Вычислено %: C — 85.62; H — 14.38

Определение молекулярного веса криоскопическим методом в бензоле. $K = 50$

Навеска — 0.7137 г; вес бензола — 21.206 г; депрессия = 0.58°
Найдено $M = 288$. $C_{20}H_{40}$. Вычислено $M = 280$

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 0.8348 г; вес воды при 0° — 1.0063 г
Вес вещ. при 20° — 0.8228 г

$d_0^0 = 0.8296$; $d_4^{20} = 0.8176$

Определение молекулярной рефракции

$n_C^{20} = 1.45733$ $C_{20}H_{40}$ $\overline{1}$. Вычислено: $MR_D = 94.13$
$n_D^{20} = 1.46006$ Найдено: $MR_D = 93.92$
$n_F^{20} = 1.46643$ Экзальтация отрицательная 0.21
$n_G^{20} = 1.47176$

Пентаизобутилен заметно не полимеризуется в присутствии флоридина. Запаянный в трубке с флоридином в течение 42 дней не изменил температуры кипения. Пентаизобутилен гидрируется в присутствии платиновой черни с очень малой скоростью.

Синтез пентамера из ди- и тримера. Для выяснения образования пентаизобутилена нами были поставлены опыты полимеризации смеси диизобутилена и триизобутилена в присутствии флоридина. Указанием для постановки этих опытов послужило изучение деполимеризации пентаизобутилена, распадающегося на диизобутилен и триизобутилен при 200° в присутствии флоридина.

Полимеризация велась следующим образом. В сосуд для запаивания помещался сначала триизобутилен с т. кип. 174—175°. Затем активированный флоридин и наконец диизобутилен с т. кип. 102°.

Димер и тример были взяты в эквивалентных количествах, флоридин в количестве 10% от веса смеси. Сосуд запаивался и взбалтывался в течение 4 дней. Затем сосуд вскрывался, жидкость отфильтровывалась от флоридина и подвергалась фракционной перегонке.

Состав жидкости следующий:

Фракции,	соответствующей	димеру	4.5%
"	"	тримеру	58
"	"	тетрамеру	32
"	"	пентамеру	4.5
Потеря			1
		Сумма	100%

Опыты получения этим путем пентаизобутилена были повторены несколько раз. В постановке последующих опытов были сделаны следующие изменения. Для полимеризации брали диизобутилен той же температуры кипения, но полученный путем деполимеризации триизобутилена в присутствии флоридина. Второе изменение заключалось в том, что сосуд с полимеризующейся смесью ежедневно нагревался до 40—50°, т. е. до той температуры, которая бывала у нас во флоридине при полимеризации изобутилена. Результаты получились совпадающие. Следует отметить, что относительное количество получаемого этим способом пентаизобутилена близко к количеству, полученному нами при непосредственной полимеризации изобутилена в присутствии флоридина.

Полученный этим способом пентаизобутилен представляет собой бесцветную вязкую жидкость, т. кип. 161—165° при $p=21$ мм.

0.2004 г вещ.: CO_2 — 0.6278 г; H_2O — 0.2564 г
Найдено %: C — 85.44; H — 14.32
$C_{20}H_{40}$. Вычислено %: C — 85.62; H — 14.38

Определение молекулярного веса криоскопическим методом в бензоле. $K=50$

Навеска — 0.1962 г; вес бензола — 14.313 г; депрессия = 0.242°
Найдено $M=283$. $C_{20}H_{40}$. Вычислено $M=280$.

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 0.8321 г; вес вещ. при 20° — 0.8198 г
Вес воды при 0° — 1.0063 г

$$d_0^0 = 0.8269;\ d_4^{20} = 0.8146$$

Определение молекулярной рефракции

$n_C^{20} = 1.45493$ $C_{20}H_{40}$ F_1. Вычислено: $MR_D = 94.13$
$n_D^{20} = 1.45767$ Найдено: $MR_D = 93.85$
$n_F^{20} = 1.46395$ Экзальтация отрицательная 0.28
$n_G^{20} = 1.46939$

Близость констант обоих пентамеров и доказанная выше обратимость процесса $(C_4H_8)_2 + (C_4H_8)_3 \rightleftarrows (C_4H_8)_5$ едва ли оставляет сомнение в том, что пентамер изобутилена образовался сочетанием ди- и тримера.

Гексаизобутилен $(C_4H_8)_6$. Вязкая бесцветная жидкость, т. кип. 158—161° при 2.5 мм.

0.1538 г вещ.: CO_2 — 0.4820 г; H_2O — 0.1970 г
Найдено %: C — 85.47; H — 14.33
$C_{24}H_{48}$. Вычислено %: C — 85.62; H — 14.38

Определение молекулярного веса криоскопическим методом в бензоле. $K = 50$

Навеска — 0.5126 г; вес бензола — 14.423 г; депрессия = 0.504°
Найдено $M = 352$. $C_{24}H_{48}$. Вычислено $M = 336$

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 1.7167 г; вес воды при 0° — 2.0287 г
Вес вещ. при 20° — 1.6921 г

$$d_0^0 = 0.8461;\ d_4^{20} = 0.8340.$$

Определение молекулярной рефракции

$n_C^{20} = 1.46568$ $C_{24}H_{48}$ F_1. Вычислено: $MR_D = 112.56$
$n_D^{20} = 1.46841$ Найдено: $MR_D = 112.22$
$n_F^{20} = 1.47462$ Экзальтация отрицательная 0.34
$n_G^{20} = 1.48000$

Гептаизобутилен $(C_4H_8)_7$. Вязкая бесцветная жидкость, т. кип. 183—186° при 2 мм.

0.1776 г вещ.: CO_2 — 0.5552 г; H_2O — 0.2276 г
Найдено %: C — 85.26; H — 14.34
$C_{28}H_{56}$. Вычислено %: C — 85.62; H — 14.38

Определение молекулярного веса криоскопическим методом в бензоле. $K = 50$

Навеска — 0.3095 г; вес бензола — 12.767 г; депрессия = 0.298°
Найдено $M = 406$. $C_{28}H_{56}$. Вычислено $M = 392$

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 1.7386 г; вес воды при 0° — 2.0287 г
Вес вещ. при 20° — 1.7154 г

$d_0^0 = 0.8570$; $d_4^{20} = 0.8455$

Определение молекулярной рефракции

$n_C^{20} = 1.47120$	$C_{28}H_{56}$ F_1.	Вычислено: $MR_D = 131.04$
$n_D^{20} = 1.47393$		Найдено: $MR_D = 130.44$
$n_F^{20} = 1.48045$		Экзальтация отрицательная 0.60
$n_G^{20} = 1.48579$		

Неперегоняющийся остаток. Остаток полимеров изобутилена после выделения гептаизобутилена представляет собой бесцветную, очень вязкую жидкость, с трудом выливающуюся из сосуда. От 190 до 220° при 2 мм часть жидкости отгоняется, причем температура непрерывно повышается и нельзя отчетливо наметить фракцию, отвечающую следующему полимеру — октоизобутилену. Около 210° при 2 мм начинается диссоциация.

Мы имеем мало надежды выделить из вязкого остатка следующие по величине полимерные формы. С ростом частичного веса их свойства сближаются, а содержание их в полимере убывает. Единственный метод разделения, который можно было бы применить, становится мало пригодным, так как выше 200° уже начинается диссоциация высших полимерных форм. Опыт говорит нам, что чем частичный вес выше, тем легче диссоциирует полимер-

ная форма изобутилена. Поэтому при перегонке высших полимерных форм надо считаться с теми вторичными продуктами, которые возникнут в результате деполимеризации.

Определение удельного веса неперегоняющегося остатка

Вес вещ. при 0° — 1.8080 г; вес воды при 0° — 2.0288 г
Вес вещ. при 20° — 1.7862 г

$$d_0^0 = 0.8912;\quad d_4^{20} = 0.8804.$$

Для того чтобы получить некоторое представление о составе остатка полимеров, было произведено определение его молекулярного веса криоскопическим методом в бензоле. $K = 50$.

Навеска — 1.0350 г; вес бензола — 13.573 г; депрессия = 0.454°
Найдено $M = 840$. Для углеводорода $(C_4H_8)_{15}$ $M = 840$

Это показывает, что полимеризация изобутилена доходит минимум до соединения 15 молекул изобутилена. Это нижний предел частичных весов. Что касается верхнего предела, то его наметить трудно. Если принять в расчет количественное соотношение отдельных полимерных форм в сыром полимере (см. выше приведенный состав сырого полимера), быструю убыль количеств полимерных форм с ростом частичного веса, то верхний предел частичных весов надо признать чрезвычайно высоким, порядка сантимера или даже миллимера.

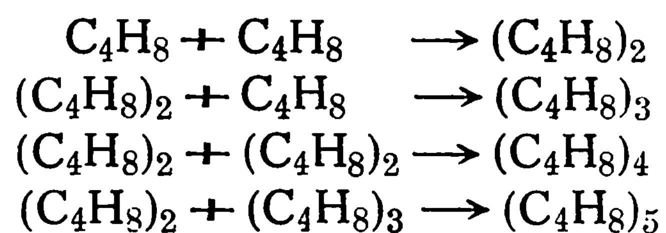
IV. К вопросу о механизме образования полимерных форм изобутилена

Из ряда полимерных форм от ди- до гептамера только для димера твердо установлена формула строения. Поэтому сейчас не может быть речи о построении полной схемы механизма полимеризации.

Однако мы располагаем материалом, достаточным для того, чтобы наметить те пути, которыми идет осложнение молекулы мономера. Едва ли можно сомневаться в том, что тример образован за счет димера и мономера. Мы экспериментально показали, что две моле-

кулы димера полимеризуются в тетрамер, а смесь ди- и тримера полимеризуется в пентамер. Образование гекса- и гептамера неясно, так как ни тример, ни тетрамер, сочетанием которых они могли бы образоваться, под влиянием флоридина, или совсем не полимеризуются, или полимеризуются чрезвычайно медленно.

Итак, доказанным является такой ряд реакций:



$$C_4H_8 + C_4H_8 \rightarrow (C_4H_8)_2$$
$$(C_4H_8)_2 + C_4H_8 \rightarrow (C_4H_8)_3$$
$$(C_4H_8)_2 + (C_4H_8)_2 \rightarrow (C_4H_8)_4$$
$$(C_4H_8)_2 + (C_4H_8)_3 \rightarrow (C_4H_8)_5$$

Ввиду инертности триизобутилена и высших форм по отношению к флоридину, надо думать, что в образовании высших полимерных форм должны принимать непременное участие наиболее активные молекулы, т. е. мономер и димер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная выше картина полимеризации изобутилена в скором времени будет дополнена уже законченным исследованием деполимеризации полимерных форм.

Вопрос о структуре описанных выше полимерных форм в настоящее время нами исследуется.

ВЫВОДЫ

1. Изобутилен способен полимеризоваться при одном нагревании без катализатора.

2. Триизобутилен А. М. Бутлерова есть смесь двух изомерных форм.

3. При полимеризации изобутилена в присутствии силикатов образуются ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гептамер, а также более высокие полимерные формы, число которых очень велико.

4. При процессе полимеризации высшие формы образуются из низших при непременном участии мономера или димера.

4
ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Статья XIII [1]

О ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ФОРМ ИЗОБУТИЛЕНА [2]

(Совместно с *Г. Г. Коблянским*)

(Из Лаборатории общей химии Военно-медицинской академии)

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В предыдущей статье[1] мы описали полимеризацию изобутилена под влиянием активированного силиката — флоридина, а также отношение к этому агенту возникших полимерных форм.

Было отмечено, что только мономер и димер энергично полимеризуются в присутствии силиката. Триизобутилен, выдержанный с флоридином в запаянном сосуде четыре месяца, при перегонке сохраняет свою точку кипения и оставляет ничтожный остаток; тример в условиях опыта практически не полимеризуется. Также практически не полимеризуются тетрамер и пентамер. Однако мы показали прямым опытом, что в смеси с легко полимеризующимся димером тример способен образовать пентамер.

Этот любопытный случай химической индукции объясняется таким образом: возбужденные флоридином молекулы триизобутилена недостаточно активны для взаимного соединения. Однако они

---

1 B., **63**, 103 (*1930*).

оказываются достаточно активными для образования соединения с более энергичным и сильнее возбужденным диизобутиленом.

Возможно, что подобным же образом захватываются и вводятся в соединение тяжелые, недостаточно активируемые флоридином молекулы тетра-, пента-, гексамера и высших полимерных форм. Возможно, что в присутствии флоридина они способны вступать в соединение с димером или с еще более энергичным мономерным изобутиленом.

Приведенный выше фактический материал из предыдущей статьи указывает, повидимому, на то, что в образовании высших полимерных форм принимают непременное участие мономер и димер. Так, пентамер образуется соединением ди- и тримера, но мог бы образоваться на счет тетрамера и мономера. Гексамер, повидимому, образуется не на счет двух молекул тримера, а из ди- и тетрамера или из моно- и пентамера и т. д.

Руководящие указания для решения вопроса о том, каким путем образовалась какая-либо полимерная форма, может дать проведение обратного процесса — деполимеризации.

Надо ожидать, что данная полимерная форма распадется целиком или частично на те формы меньшего частичного веса, из которых она образовалась. Это логически вытекает из того обстоятельства, что в присутствии флоридина полимеризация и деполимеризация представляют части одного и того же обратимого процесса. Эта мысль получает экспериментальное обоснование в обратимо проведенном нами процессе образования тетра- и пентамеров.

В предыдущей статье мы описали синтез пентамера из ди- и тримера. В настоящей статье мы описываем осуществленную нами диссоциацию пентамера на ди- и тример. Таким образом, обратимость процесса



$$(C_4H_8)_2 + (C_4H_8)_3 \leftrightarrows (C_4H_8)_5$$

доказана экспериментально.

Подобным же образом была показана обратимость образования тетрамера полимеризацией двух молекул димера



$$(C_4H_8)_2 + (C_4H_8)_2 \leftrightarrows (C_4H_8)_4.$$

В продуктах диссоциации тетрамера не было обнаружено заметных количеств тримера. Мы думаем поэтому, что тетрамер, входящий в состав сырого полимера, в главной своей массе образован удвоением димера, а не сочетанием тримера с мономером.

Далее мы показали, что тример диссоциирует на ди- и мономер



$$(C_4H_8)_2 + C_4H_8 \rightleftarrows (C_4H_8)_3,$$

и, наконец, димер, представляющий наиболее прочную полимерную форму изобутилена, диссоциирует на две молекулы изобутилена



$$C_4H_8 + C_4H_8 \leftrightarrows (C_4H_8)_2.$$

Проведенные нами опыты диссоциации и синтеза полимерных форм указывают на то, что в образовании их принимает участие димерная форма.

В то же время при всех упомянутых выше процессах диссоциации полимерных форм изобутилена неизменно появляются некоторые количества мономерного изобутилена. Для ди- и тримера распад с образованием мономера есть процесс нормальный. В продуктах диссоциации тетра- и пентамера его появление можно объяснить дальнейшей диссоциацией в условиях опыта димера или тримера, возникающих в первой фазе процесса.

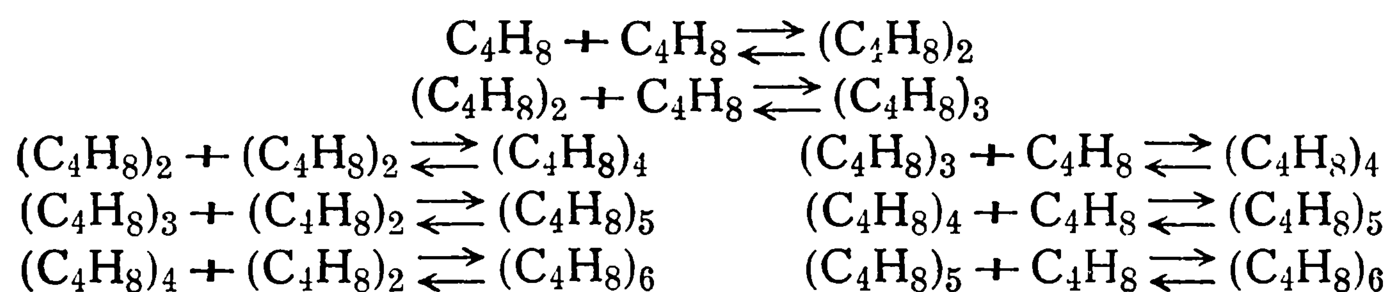
Однако мономерный изобутилен мог бы быть и первичным продуктом диссоциации, например, при распаде пентамера на тетрамер и мономер.

Хотя первичное образование мономерного изобутилена не было нами доказано прямым опытом ввиду трудности такого опыта, однако нет оснований отрицать возможность такого процесса.

Точно так же нет основания отрицать возможность процесса, при котором энергичные и подвижные молекулы мономера будут захватывать молекулы готовых полимеров и переводить их в высшие формы.

Эти два процесса представили бы части одного обратимого процесса.

Итак, имеющийся в настоящее время экспериментальный материал позволяет нарисовать такую схему образования низших полимерных форм изобутилена:



$$C_4H_8 + C_4H_8 \rightleftarrows (C_4H_8)_2$$
$$(C_4H_8)_2 + C_4H_8 \rightleftarrows (C_4H_8)_3$$
$$(C_4H_8)_2 + (C_4H_8)_2 \rightleftarrows (C_4H_8)_4 \qquad (C_4H_8)_3 + C_4H_8 \rightleftarrows (C_4H_8)_4$$
$$(C_4H_8)_3 + (C_4H_8)_2 \rightleftarrows (C_4H_8)_5 \qquad (C_4H_8)_4 + C_4H_8 \rightleftarrows (C_4H_8)_5$$
$$(C_4H_8)_4 + (C_4H_8)_2 \rightleftarrows (C_4H_8)_6 \qquad (C_4H_8)_5 + C_4H_8 \rightleftarrows (C_4H_8)_6$$

и т. д.

Здесь мы имеем два параллельных ряда реакций. Образованные по каждому из этих двух возможных путей формы одного частичного веса могут быть тождественными, но могут быть и изомерными. В последнем случае для данной ступени полимеризации мы будем иметь две формы.

Изложенный выше материал касается низших полимерных форм. Деполимеризация гекса- и гептамера не была обследована, так как мы не располагали для этого достаточным количеством материала.

Деполимеризация была проведена с той смесью высокомолекулярных форм, которая остается после отгонки из полимеризованного изобутилена всех низших форм до гептамера включительно. Эта смесь имеет средний частичный вес 840. При ее деполимеризации был получен неожиданный результат.

Как видно из табл. 5 (см. далее), среди продуктов диссоциации этого остатка очень много триизобутилена. Его найдено свыше 30%. Нет сомнения, что часть триизобутилена успела при реакции распасться на моно- и димер.

Истинное количество триизобутилена, получаемого при диссоциации высокомолекулярных форм, следовательно, еще больше. Отсюда следует сделать допущение, что и при построении высокомолекулярных форм триизобутилен играет если не преобладающую, то весьма видную роль. Эти результаты неожиданны потому, что, как показали многократно повторенные опыты, триизобутилен крайне пассивно относится к флоридину. Для введения его в реакцию необходимо, повидимому, участие энергичных молекул, како-

выми являются моно- и димер. Эти последние в сочетании с тримером должны дать тетра- и пентаизобутилен. Образование же высокомолекулярных форм остается пока загадочным. Мы стоим перед рядом допущений, которые пытаемся проверить экспериментально.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Условия деполимеризации

Процесс деполимеризации полимерных форм изобутилена, протекающий с большим трудом без катализатора, в присутствии флоридина течет с большой легкостью.

Деполимеризация производилась двумя способами.

1-й способ. Перегонка над флоридином. Если к триизобутилену или к какой-либо из высших полимерных форм, помещенных в баллон для перегонки, прибавить некоторое количество флоридина и подвергнуть нагреванию, то при температуре около 130° (термометр в жидкости) начинают отделяться продукты деполимеризации: изобутилен и диизобутилен. При температуре около 160° жидкость энергично кипит, причем обильно отгоняется диизобутилен. Невыгода такого расположения опыта заключается в том, что исходный материал (а также некоторые продукты деполимеризации) долго находятся в соприкосновении с флоридином при повышенной температуре. Это ведет к появлению некоторого количества высокомолекулярных форм, неспособных к деполимеризации.

Такие продукты являются результатом глубоких изменений, вызванных флоридином, — агентом, очень склонным вызывать изомерные превращения при повышенной температуре. Такого же характера отношение к флоридину было замечено Лебедевым и Волжинским при деполимеризации диамилена.[1]

Опыты деполимеризации триизобутилена, тетраизобутилена и смеси высокомолекулярных форм в такой обстановке описаны ниже.

---

[1] ЖРХО, 60, 441 (1928).

2-й способ. Пропускание через трубку с нагретым флоридином. При пропускании через трубку с коротким слоем нагретого до 175—200° флоридина полимерные формы более или менее легко деполимеризуются. Для триизобутилена, напр. при 200°, процесс может быть доведен до конца практически без появления высших полимерных форм. Признаков пирогенного разложения при этой температуре еще почти нет. Дальнейшее повышение температуры флоридина до 260° уже сопровождается пирогенным разложением.

Проведенный при этой последней температуре опыт с диизобутиленом, кипевшим 102—103°, дал такие результаты.

Флоридин потемнел. Собрано 70% жидкости, кипевшей в пределах 100—110°. Выделившийся при деполимеризации газ содержит, кроме изобутилена, предельный углеводород. Эти признаки указывают на наличие процесса пирогенного разложения. Анализ газа дал результаты:

Непредельных углеводородов	91.5%
Предельных „	8.5

Опираясь на описанные выше опыты, мы остановились на температуре 200°. При этой температуре деполимеризация протекает легко, а скорость обратного процесса полимеризации мала и разложение ничтожно.

Прибор состоял из стеклянной трубки диаметром 0.8 см, соединенной одним концом с капельной воронкой, а другим с холодильником, приемником и газометром. В трубку помещался слой активированного флоридина длиной в 15 см. Нагрев в электрической печи до 200—205°. Исследуемые полимеры пропускались через трубку со скоростью десяти капель в минуту.

Способ пропускания через трубку с нагретым флоридином имеет значительные преимущества. Здесь необходимо упомянуть лишь об одном из них, имеющем чрезвычайно большое значение для суждения о механизме процесса полимеризации — деполимеризации.

При пропускании через трубку промежуток времени, в течение которого полимерная форма и продукты ее диссоциации находятся в соприкосновении с нагретым флоридином, может быть сделан как угодно малым. Чем меньше этот промежуток, тем больше шансов иметь продукты диссоциации в их первичном, неизмененном виде.

Далее, в табл. 5 и 6, приведены результаты, полученные при деполимеризации высокомолекулярных форм описанными двумя способами. Из этих таблиц видно, до какой степени эти результаты различны. Из табл. 5 (дающей результаты пропускания через трубку с флоридином) с необыкновенной отчетливостью выявляется значительная, если не преобладающая, роль триизобутилена в построении высокомолекулярных полимерных форм. В табл. 6 эта роль не видна; она затерта вторичным процессом распада триизобутилена на моно- и диизобутилен.

Деполимеризация всех полимерных форм сопровождается образованием димера и выделением газообразного углеводорода. Этот последний содержит почти исключительно непредельные вещества, поглощаемые серной кислотой. При пропускании через слой флоридина на холоду в обстановке, описанной ранее Лебедевым и Филоненко,[1] этот газ практически нацело полимеризуется, т. е. представляет собой изобутилен.

Деполимеризация полимерных форм

Деполимеризация диизобутилена пропусканием через трубку с флоридином при 200°. Для опыта взято в три приема 37 г диизобутилена с т. кип. 101—102°. В результате опыта получено:

Таблица 1

Фракции, кипящей 101—110° (димер)	29.2 г	79.0%
„ „ 60— 80 (18 мм) тример	1.3 „	3.5
Газа	3.0 „	8.0
Потери	3.5 „	9.5
Сумма	37.0 г	100%

[1] ЖРХО, **57**, 127 (*1925*).

Выделившийся газ есть изобутилен. Он полимеризуется флоридином на холоду. Других углеводородов в газе не обнаружено. Фракция 101—110° есть диизобутилен: при повторной перегонке она разделяется на примерно равные части, кипящие 101—104 и 104—108°. Широкие пределы кипения диизобутилена, прошедшего через флоридин, указывают или на появление новой (третьей) изомерной формы или на изменение в количественном соотношении тех двух изомерных форм, которые были в исходном материале.

Природа этого димера нами исследуется. Среди полимерных форм изобутилена димер наиболее трудно поддается деполимеризации.

Деполимеризация триизобутилена пропусканием через трубку с флоридином.[3] Для опыта взято (в два приема) 46.7 г триизобутилена с т. кип. 173—175° (без поправки).

Результаты опыта приведены в табл. 2.

Собранный газ полимеризуется при пропускании через флоридин на холоду. Других углеводородов не содержит.

Таблица 2

Фракции с т. кип. 101—110° (димер)	17.5 г	37%
Возвращено тримера	18.7 „	40
Фракции 80—122° при 20 мм	1.5 „	3
Газа	4.5 „	10
Потери	4.5 „	10
Сумма	46.7 г	100%

Повторное многократное пропускание возвращенного из опыта триизобутилена приводит к практически полной его диссоциации на мономер и димер.

Ввиду того, что главную массу сырого заполимеризованного изобутилена составляет триизобутилен, описанный выше процесс его деполимеризации можно рекомендовать как препаративный способ получения диизобутилена.

Деполимеризация триизобутилена перегонкой над флоридином. Иная картина получается, если подвергать триизобутилен нагреву в баллоне в присутствии небольшого количества флоридина. Баллон взят двугорлый. Через одно горло, снабженное дефлегматором, идет отгонка продуктов деполимеризации, через другое введен термометр, погруженный в триизобутилен. Выделяющийся при реакции газ собирается в газометр. Для нагревания служит баня со сплавом Вуда.

Температура начала деполимеризации определена таким образом. Наблюдение начато со 100°. Через каждые 5° температура выдерживалась постоянной 15—20 мин. Начало деполимеризации установлено при 130—135° (термометр в самом триизобутилене). В этом интервале температур с поверхности флоридина начинают отрываться пузырьки газа. При повышении температуры отделение газа усиливается. При 170—175° (в жидкости) идет энергичная отгонка возникшего в результате деполимеризации диизобутилена. Термометр дефлегматора показывает точку кипения диизобутилена 101—102°. Отгоняется около половины углеводорода, затем реакция затихает и прекращается. Прибавление свежего флоридина не производит действия. Остающаяся жидкость не деполимеризуется.

В реакцию было взято 45 г триизобутилена. Получено:

Диизобутилена	22 г
Изобутилена	7 „

Недеполимеризующийся остаток извлечен из флоридина эфиром. При перегонке около половины отходит в пределах кипения триизобутилена. Остаток кипит выше и в широких пределах; его накопление, повидимому, и вызывает приостановку процесса деполимеризации.

Деполимеризация тетраизобутилена пропусканием через трубку с флоридином. Взято для опыта 16 г тетраизобутилена с т. кип. 121—123° при 18 мм.

В результате опыта получено:

Таблица 3

Фракции 101—110° (димер)	8.5 г — 53%
Возвратилось тетрамера	3.4 „ — 21
Газа	1.8 „ — 11
Потери	2.3 „ — 15
Сумма	16.0 г — 100%

Фракции, отвечающей тримеру, не найдено. Собранный газ полимеризуется при пропускании через флоридин на холоду. Это изобутилен. Других углеводородов в газе не найдено.

Деполимеризация тетраизобутилена перегонкой над флоридином. С большой легкостью протекает деполимеризация тетраизобутилена при нагревании его с флоридином в баллоне с дефлегматором в условиях, описанных выше при триизобутилене. Начало деполимеризации отмечено при той же температуре, что и для триизобутилена — 130—135° (термометр в жидкости).

При дальнейшем повышении температуры отделение пузырьков газа с флоридина быстро усиливается. При 135—140° жидкость закипает, и при 160° идет равномерный отгон диизобутилена. Реакция течет легче, чем для триизобутилена.

В реакцию взято 10 г тетрамера. Получено:

Диизобутилена	7 г — 70%
Изобутилена	0.75 „ — 7.5

Деполимеризация пентаизобутилена пропусканием через трубку с флоридином. Взято для опыта в два приема 27 г пентаизобутилена с т. кип. 158—160° при 18 мм.

Результаты опыта приведены в табл. 4.

Неразложенного пентаизобутилена не оказалось совсем. Собранный газ состоит из полимеризующегося на холоду флоридином изобутилена. Других углеводородов в газе не найдено.

Таблица 4

Фракции	101—110° (димер)	11.6 г	—	43%
„	120—177° (тример)	9.0 „	—	33
Пентамера		0		0
Газа		2.4 „	—	9
Потери		4 „	—	15
	Сумма	27 г	—	100%

Фракция 110—180° перегнана вторично. Она в главной массе кипит при 179—181° (ртуть в парах). Это триизобутилен. Он обладает следующими свойствами:

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 0.7863 г; вес воды при 0° — 1.0067 г

$$d_0^0 = 0.7810.$$

Полученный при деполимеризации пентаизобутилена триизобутилен кипит несколько выше получаемого при полимеризации изобутилена флоридином на холоду и близок по свойствам к триизобутилену, полученному полимеризацией изобутилена серной кислотой по Бутлерову.

Деполимеризация смеси высших полимерных форм

Гекса- и гептамер не были деполимеризованы нагреванием с флоридином за недостатком материала. Смесь высших форм, начиная от октамера, была у нас в виде остатка, кипевшего выше 230° при 3 мм. Эта смесь со средним частичным весом 840 была подвергнута деполимеризации.

Деполимеризация пропусканием через трубку с флоридином. Для опыта взято 24.5 г. Условия деполимеризации в общем те же, что описаны выше; но так как исследуемая смесь очень вязка, то для облегчения ее вытекания из капельной воронки, соединенной с реакционной трубкой, она была подогрета.

Диссоциация идет очень легко и нацело. В результате получен газообразный изобутилен (2.2 г) и жидкий погон (20.5 г). Послед-

ний при перегонке разделился на ди- и тример и вышекипящий остаток. Результаты приведены в табл. 5.

Первая фракция представляет диизобутилен с присущей ему температурой кипения. Выделенный из остальных фракций триизобутилен кипит

Таблица 5

Газ (изобутилен)		2.2 г	9 %
Фракция	100—110°	6.2 „	25.2
„	110—120	2.8 „	11.4
„	120—170	1.8 „	7.3
„	170—200	4.7 „	19.2
Остаток		2.7 „	11.2
Потери		4.1 „	16.7
Сумма		24.5 г	100 %

в широких пределах 178—190° (ртуть в парах) и, повидимому, представляет смесь изомерных триизобутиленов.

Определение удельного веса триизобутилена с т. кип. 178—190°

Вес вещ. при 20° — 0.7728 г; вес воды при 4° — 1.0064 г

$d_4^{20} = 0.7678$

Полученная для удельного веса цифра лежит как раз между удельными весами тех двух триизобутиленов, полученных полимеризацией по А. М. Бутлерову, которые описаны в предыдущей статье. [Для триизобутилена с т. кип. 195—197° (исправл.) $d_4^{20} = 0.7763$ [1] и для триизобутилена с т. кип. 179—181° (исправл.) $d_4^{20} = 0.7590$].

Деполимеризация перегонкой над флоридином. Обстановка опыта та же, что и при триизобутилене (см. выше).

[1] В предыдущей статье [ЖРХО, **61**, 2178 (*1930*)] по недосмотру пропущен анализ вышекипящего триизобутилена:

0.1624 г вещ.: CO_2 — 0.5088 г; H_2O — 0.2097 г
0.2271 г вещ.: CO_2 — 0.7230 г; H_2O — 0.2936 г
Найдено %: C — 85.42, 85.62; H — 14.44, 14.46
$C_{12}H_{24}$. Вычислено %: C — 85.62; H — 14.38

Для опыта взято 32.5 г полимерных форм, кипящих выше 230° при 3 мм. Флоридина взято 4 г. Первые признаки диссоциации замечены при 140° (термометр в жидкости). При 170—180° идет отгонка продуктов деполимеризации. Реакция постепенно замедляется. Через 40 минут прибавлен 1 г свежего флоридина. Нагрев продолжался еще 2 часа, до практического прекращения реакции. Отгон подвергнут перегонке. Получено много диизобутилена, немного тримера и высшей фракции (табл. 6).

При сравнении результатов, полученных двумя различными способами деполимеризации смеси высших полимерных форм, обращает на себя внимание почти полное исчезновение триизобутилена в табл. 6 по сравнению с табл. 5, где он играет существеннейшую

Таблица 6

Фракция 98—130° (димер) . . .	16 г —	49 %
„ 130—220 (тример) . . .	1.5 „ —	4.5
Высшая фракция	1.5 „ —	4.5
Газ (изобутилен)	2.0 „ —	6.0
Остаток во флоридине	11.5 „ —	36.0
Сумма . . .	32.5 г —	100 %

роль. Сопоставление этих двух случаев позволяет с особенной отчетливостью сделать следующие выводы.

1. Способ деполимеризации пропусканием через трубку с нагретым флоридином обладает значительными преимуществами; при нем продукты диссоциации быстро выводятся из сферы действия флоридина и высокой температуры (закаливаются), и, следовательно, получается более достоверный образ тех процессов, которые имеют место при деполимеризации. Потери при этом способе невелики.

2. Способ перегонки над флоридином ведет почти к полному исчезновению всех промежуточных форм, кроме димера, являющегося самой стойкой формой.

Отсюда ясно, что для разъяснения механизма процесса полимеризации только первый способ может дать хорошие результаты.

Из табл. 7 видно, что наиболее прочной формой является диизобутилен: его осталось неразложенным в условиях опыта 78.5%.

Таблица 7

Результаты, полученные при деполимеризации пропусканием через трубку с флоридином, при 200°

Название полимерной формы, подвергнутой деполимеризации	Осталось неразложенным (в %)	Образовалось мономера (в %)	Образовалось димера 101—110° (в %)	Образовалось тримера 110—180° (в %)	Образовалось высших форм (в %)	Потери (в %)
Диизобутилен . . .	78.5	8	—	4	—	9.5
Триизобутилен . . .	40	10	37	—	3	10
Тетраизобутилен . .	21	11	53	—	—	15
Пентаизобутилен . .	0	9	43	33	—	15
Полиизобутилен . .	0	9	25.2	37.9	11.2	16.7

С ростом частичного веса прочность постепенно и быстро падает: пентаизобутилен уже разлагается нацело. При деполимеризации диизобутилена образовалось некоторое количество тримера, а при деполимеризации тримера — некоторое количество тетрамера. Эти высшие формы образовались, повидимому, в более холодных частях трубки за счет продуктов диссоциации моно- и димера.

ВЫВОДЫ

1. Полимеризация изобутилена в присутствии флоридина есть процесс обратимый.

2. При проведении через нагретый флоридин все высшие полимерные формы деполимеризуются с образованием димера и мономера.

3. При длительном соприкосновении полимерных форм с флоридином при повышенной температуре возникают стойкие формы высокого частичного веса.

4. Диизобутилен есть наиболее прочная полимерная форма. С ростом частичного веса прочность полимерных форм быстро падает.

5. Деполимеризацию как отдельных полимерных форм изобутилена, так и сырого полимера в целом можно рекомендовать как препаративный способ для получения диизобутилена.

5
ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Статья XIV [1]

О ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИИЗОБУТИЛЕНА [2]

(Совместно с *И. А. Лившицем*)

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Деполимеризация триизобутилена активированным силикатом (флоридином) была описана Лебедевым и Коблянским.[1] Эта реакция была проведена с незначительным количеством исходного материала и не могла быть поэтому изучена с достаточной полнотой.

Располагая значительным количеством триизобутилена, мы поставили себе целью изучить этот процесс подробнее. Данные, опубликованные ранее Лебедевым и Виноградовым-Волжинским[2] по деполимеризации диамиленов, указали на значительную сложность этого процесса. Можно было думать, что эта сложность в значительной мере была обусловлена обстановкой опыта. Для деполимеризации диамилена была применена длительная перегонка диамилена, помещенного вместе с флоридином в баллон с дефлегматором. В этих условиях диамилен и продукты его распада длительно находились в соприкосновении с флоридином, что вызывало многочисленные побочные процессы, осложнившие основной процесс.

[1] ЖРХО, **62,** 1051 (*1930*).

[2] ЖРХО, **60,** 441 (*1928*).

Лебедевым и Коблянским было показано,[1] что для полимерных форм изобутилена проведение опыта пропусканием материала через трубку с нагретым флоридином приводило к совершенно другим, по сравнению со старым способом, результатам — ясным и простым.

Этот способ и был применен в настоящем исследовании.

В такой обстановке процесс диссоциации течет процентов на 99, т. е. практически нацело, по уравнению



$$(C_4H_8)_3 \rightarrow (C_4H_8)_2 + C_4H_8.$$

В весьма небольшой доле, измеряемой примерно 0.5—1%, процесс течет по другому направлению — с образованием не бутилена, а бутана. Повидимому, это направление процесса можно выразить уравнением



$$(C_4H_8)_3 \rightarrow C_8H_{14} + C_4H_{10}.$$

Получающийся в итоге двуэтиленовый углеводород, C_8H_{14}, путем полимеризации дает начало веществам с бо́льшим, чем у триизобутилена, частичным весом и с бо́льшим содержанием углерода в частице.

Кроме описанного выше первичного процесса, всегда в некоторой доле имеют место в т о р и ч н ы е п р о ц е с с ы. Они обусловлены тем, что разбираемая здесь реакция обратима.[2] Поэтому одновременно с диссоциацией молекулы триизобутилена имеют место реакции полимеризации возникших в процессе моно- и диизобутиленов. В результате наряду с регенерацией тримера образуется некоторое количество тетрамера и более высокомолекулярных форм. Реакция деполимеризации велась в несколько пропусков через нагретый силикат. Неразложенный триизобутилен выделялся перегонкой из продуктов, прошедших через силикат, пропускался вновь через силикат и т. д. до практически полного исчерпания. Образовавшиеся же в процессе тетрамер и высшие формы накапливались в окончательном продукте реакции. В конечном итоге тетрамера

[1] ЖРХО, **62**, 1051 (*1930*).

[2] Ср.: Л е б е д е в и К о б л я н с к и й, ЖРХО, **62**, 1051 (*1930*).

в продуктах реакции собралось свыше 5%, а более высокомолекулярных форм — менее 2% (см. баланс процесса в конце статьи).

Кроме детального изучения продуктов распада триизобутилена, мы поставили себе задачей найти ту минимальную температуру, при которой можно уже наблюдать диссоциацию триизобутилена в присутствии активированного силиката.

Было найдено, что уже при 50° процесс течет с достаточной скоростью, чтобы можно было констатировать его по образованию продуктов диссоциации.

Нет, однако, сомнения, что диссоциация имеет место и при значительно более низких температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Приготовление триизобутилена

Изобутилен получался пропусканием паров изобутилового спирта над Al_2O_3 при 360—400° и собирался в газометре.

Полимеризация его производилась силикатом-флоридином при комнатной температуре так, как это описано было ранее Лебедевым и Коблянским.[1]

Полученный сырой полимер содержит в растворе значительное количество растворенного изобутилена. Из 1935 г сырого полимера после трехкратной перегонки с дефлегматором Н. Н. Соковнина в 4 шарика получено:

Изобутилена		174	г
Димера	94—105°	69	„
„	105—115	21.5	„
„	115—130	10	„
„	130—160	10	„
„	160—170	7	„
„	170—174	10	„
Тримера	174—177	891	„
Остаток		667	„
Потери		75.5	„
	Сумма	1935	г

[1] ЖРХО, **61**, 2175 (*1929*).

Главная масса триизобутиленовой фракции с т. кип. 174—177° гналась при 175° (без поправки). Отобранная при этой последней температуре порция имела следующие свойства:

Определение удельного веса

Вес вещ. при 0° — 7.8119 г; вес воды при 4° — 10.1094 г,
Вес вещ. при 20° — 7.6647 г

$d_4^0 = 0.7727$; $d_4^{20} = 0.7581$

Анализ сожиганием с окисью меди

I. 0.2150 г вещ.: CO_2 — 0.6741 г; H_2O — 0.2777 г
II. 0.22542 г вещ.: CO_2 — 0.7052 г; H_2O — 0.2903 г
Найдено %: C — 85.50, 85.33; H — 14.45, 14. 41
Вычислено %: C — 85.62; H — 14.38

Триизобутилен с приведенными выше свойствами послужил материалом для процесса деполимеризации.

II. Деполимеризация триизобутилена

Процесс деполимеризации триизобутилена был проведен так, как это описано в предыдущей статье,[1] — пропусканием углеводорода через нагретый флоридин.

Прибор состоит из стеклянной трубки с зерненым флоридином, соединенной с одной стороны с капельной воронкой, а с другой — с приемником для жидких продуктов и газометром. Диаметр трубки около 1 см. Длина слоя флоридина 10 см. Его вес 3—4.5 г. Трубка нагревалась в электрической печи. Температура измерялась термометром, помещенным в печи рядом с трубкой.

Были поставлены две задачи:

1) определить температуру начала диссоциации триизобутилена в присутствии флоридина;

2) изучить продукты его деполимеризации.

Для решения первой из этих задач триизобутилен пропускался через слой флоридина при различных температурах — от комнатной

---

[1] ЖРХО, **62**, 1051 (*1930*).

до 200°. При диссоциации триизобутилен распадается на диизобутилен и газообразный изобутилен. Последний жадно растворяется в жидких продуктах процесса, что затрудняет точный его учет.

Для суждения о наступлении деполимеризации служило заметное изменение т. кип. пропущенного через флоридин триизобутилена. Выделяющийся при перегонке изобутилен собирался и учитывался.

Ряд произведенных при различных температурах опытов сопоставлен в табл. 1.

Таблица 1

№ опыта	Количество силиката (в г)	Количество триизобутилена (в г)	Температура нагрева [в °С]	Длительность опыта (в мин.)	Разгонка жидких продуктов				Остаток в силикате (в г)	Газ и потери (в г)
					первая капля при	до 160°	до 200°	выше 200°		
1	3.7	16.5	12°	85	173°	—	12.9	0.3	2.4	0.9
2	3.2	13.5	51— 53	70	173	—	9.9	0.6	2.0	1.0
3	—	25.0	62— 68	160	172	—	21.0	0.6	—	—
4	3.5	17.5	79— 84	85	165	—	12.6	0.5	2.4	2.0
5	4.3	17.4	97—103	80	155	—	13.6	0.9	1.9	1.0
6	4.0	12.5	160—162	45	40	*	4.2	0.3	0.2	—
7	—	14.6	172—178	90	40	6.5	3.9	0.2	0.2	3.8
8	3.1	12.5	189—199	970	40	6.3	2.0	0.1	0.2	3.9

* Эта фракция была утеряна.

Из табл. 1 видно, что в опытах 1, 2 и 3 т. кип. триизобутилена, прошедшего через флоридин, при температурах 12, 51—53 и 62—68° практически не изменилась. Однако наличие в опыте 2, проведенном при температуре 51—53°, фракции, кипящей выше 200°, указывает с несомненностью на начавшийся уже процесс разложения. Образование этой фракции, содержащей, как показано будет далее, главным образом тетраизобутилен, возможно только через диизобутилен, возникающий при диссоциации триизобутилена.

Опыт 4, проведенный при температуре около 80°, дал уже явное понижение точки кипения триизобутилена: первая капля перегона упала на 10° ниже нормы. При 80°, следовательно,

диссоциация триизобутилена в присутствии флоридина протекает уже с немалой скоростью. Этой скорости достаточно для накопления продуктов диссоциации в таких количествах, которые способны заметно понизить начальную точку кипения исходного материала. С повышением температуры реакции количество разложенного триизобутилена быстро нарастает. При температуре 189—199°, напр., димерной формы (фракция до 160°) образовалось 6.3 г. Это количество диизобутилена сопровождается образованием 3.02 г изобутилена. В сумме продуктов диссоциации получено 9.3 г, что составляет 75% на взятые в реакцию 12.5 г триизобутилена.

Итак, уже при 50° за 70 минут опыта можно констатировать начавшуюся диссоциацию триизобутилена в присутствии активированного силиката.

III. О продуктах деполимеризации триизобутилена

Для изучения продуктов, образующихся при деполимеризации, процесс проводился со значительными количествами триизобутилена при 180—190°.

При диссоциации образуются газообразные и жидкие продукты.

А. Газообразные продукты

Газ, образующийся при полимеризации, собирался в газометре над насыщенным раствором NaCl. Часть газа, растворившаяся в жидких продуктах реакции, выделялась оттуда кипячением.

Газ состоял из непредельных углеводородов с небольшой примесью предельных и из воздуха. Водорода, окиси углерода и углекислоты он не содержал.

Исследование непредельных углеводородов газа

Отношение газа к флоридину. Газ пропускался через флоридин в приборе, упомянутом выше при описании приготовления триизобутилена. Проведены два опыта.

Первый опыт. Газа взято 1855 см^3 (11°, 758 мм) с содержанием непредельных 48.8%. После пропускания через флоридин осталось незаполимеризованным 1000 мл с содержанием непредельных 0.4%. Считая заполимеризовавшуюся часть за изобутилен, вычисляем для него вес — 2.03 г. Фактически получено полимеров — 2.1 г.

Второй опыт. Газа взято 6900 см^3 (19°, 737 мм). Содержание непредельных в газе — 99.2%. После пропускания через флоридин осталась незаполимеризованной очень незначительная часть газа. Считая газ за изобутилен, вычисляем его вес в 15.5 г. Фактически полимеров получено 15.44 г.

Незаполимеризованная часть газа непредельных совсем не содержала. Таким образом, непредельная составная часть газа легко и количественно переводится флоридином в полимерные формы. Из газообразных этиленовых углеводородов только изобутилен полимеризуется флоридином с такой легкостью.

Отношение газа к брому. Газ был бромирован при 0°. Бромиды промыты и высушены. При перегонке 28.4 г бромидов при давлении 12.5—13 мм получены две фракции: 36—42°—16.5 г и 93—98° — 6.75 г. Первая фракция при атмосферном давлении кипела при 146.5—150°. Это бромистый изобутилен, может быть, содержащий примесь бромистого псевдобутилена. Фракция с т. кип. 93—98° при 12.5—13 мм, очевидно, представляет трибромизобутан, всегда возникающий при бромировании изобутилена.

Из отношения непредельной части газа к флоридину и брому можно было сделать заключение, что главная масса ее состоит из изобутилена. Для выяснения вопроса о наличии в газе других бутиленов было изучено отношение газа к иодистоводородной кислоте.

Отношение газа к иодистоводородной кислоте. Для реакции был применен крепкий водный раствор иодистого водорода.

Исследуемый газ пропускался через иодистоводородную кислоту, охлаждаемую до 0°, отдельными порциями, в которых содержание непредельных колебалось от 23 до 85%. При не слишком быстром

пропускании прошедший через иодистоводородную кислоту газ непредельных более не содержит.

Полученные иодюры быстро промыты, высушены и перегнаны. При разгонке 25.8 г иодюров получено:

Фракции	96—100°	23.6 г
„	100—105	0.5 „
Остаток		0.2 „
Потери		1.0 „
	Сумма	25.3 г

Главная фракция проанализирована:

I. 0.1804 г вещ.: 0.2290 г AgJ
II. 0.1577 г вещ.: 0.2010 г AgJ
Получено %: J — 68.88, 69.16
C_4H_9J. Вычислено %: J — 69.16

Двенадцать граммов иодюра было запаяно в трубку с тройным объемом воды. После встряхивания при комнатной температуре слой иодюра растворился без остатка.

Состав иодюра, его точка кипения и отношение к воде определенно выясняют его природу как третичного иодистого изобутила и природу газа — как изобутилена.

Приведенная выше перегонка порции иодюров указывает на отсутствие заметных количеств других иодюров. Как фракция 100—150°, так и остаток от перегонки при встряхивании с водой нацело ею омыляются, т. е. представляют тот же третичный иодистый бутил, содержащий, может быть, лишь ничтожное количество вышекипящего иодюра.

На основании описанных опытов мы принимаем непредельную часть газа, полученного деполимеризацией триизобутилена, за изобутилен, не содержащий заметного количества других углеводородов.

Исследование предельных углеводородов газа[1]

Полученный при деполимеризации триизобутилена газ содержал 89.7% непредельных углеводородов; 8.3 л этого газа пропущено через бром для поглощения непредельных.

Непоглощенного газа собрано около 500 см^3. Анализ его показывает, что он представляет смесь предельного углеводорода и воздуха.

Анализ газа

CO_2, CO, H_2	0 %
O_2	18.1
C_nH_{2n+2}	6.6
N_2 (по разности)	75.3
Сумма	100.0%

Количество предельного углеводорода в исследуемом газе и его природа были установлены путем сжигания его с избытком кислорода. Сожигание произведено в кварцевом капилляре с введенной внутрь его платиновой проволокой. Анализ продуктов горения производился в ртутной бюретке. При анализе учитывалось уменьшение объема газовой смеси и содержание CO_2. На основании этих данных можно судить о количестве и составе углеводородов газа.

В табл. 2 приведены полученные при трех анализах цифры. Отношение, выражаемое последним столбцом табл. 2, вычисленное для различных углеводородов, имеет следующие значения:

CH_4 — 33.3% C_3H_8 — 50.0%
C_2H_6 — 43.4% C_4H_{10} — 53.3%

[1] Анализ показывает, что в газе нормальное для воздуха соотношение кислорода и азота нарушено. Кислорода на несколько процентов меньше нормы. Повидимому, он был затрачен на окисление непредельных углеводородов или был утерян вследствие своей большей, сравнительно с азотом, растворимости в углеводородах.

Таблица 2

№ опыта	Взято газа [в см³]	Прибавлено кислорода [в см³]	Уменьшение объема после сожигания [в см³]	Образовалось CO_2 [в см³]	Количество CO_2 по отношению к сокращению объема, принятому за 100
1	37.0	50	26.6	14.2	52.9
2	33.3	55.7	23.6	12.5	53.0
3	24.0	50	17.3	9.0	52.0
				Среднее . . .	52.6

Полученное экспериментально среднее значение 52.6 ближе всего подходит к бутану.

На основании этих результатов предельный углеводород, образовавшийся при деполимеризации триизобутилена, надо принять за бутан. Количество его в образовавшемся при деполимеризации изобутилене около 0.5%.

Б. Жидкие продукты

Деполимеризация производилась, как описано выше, пропусканием триизобутилена через трубку с флоридином, нагретым до 180—190°. О количестве получающихся жидких продуктов можно судить по нижеприводимым данным одного из опытов.

78 г пропущено через флоридин. Полученные жидкие продукты разогнаны на фракции: до 130, 130—185 и остаток выше 185°. Фракция 130—185°, представляющая главным образом неразложенный триизобутилен, вновь пропускалась через флоридин. Из полученных жидких продуктов вновь выделялась фракция 130—185° и т. д., пока от нее осталось около 2 г.

Флоридин, употреблявшийся в опыте (50 г), был извлечен эфиром. Извлеченные углеводороды присоединены к жидким продуктам деполимеризации. В итоге получено:

Изобутилена	16	г	— 20.4%
Фракция до 130°	38.5	„	— 49.3
„ 130—185°	2.2	„	— 2.9
Остаток выше 185°	9.7	„	— 12.4
Потери[1]	11.6	„	— 15.0
Сумма	78.0	г	— 100%

Природа каждой из фракций обследована отдельно.

Легкая фракция (до 130°)

Эта фракция в количестве 198 г была трижды перегнана над металлическим натрием с дефлегматором Н. Н. Соковнина в 5 шариков. При этом получено:

До 95°	1.4%
95—101	4.4
101—103	73.9
103—106	3.0
106—115	4.3
115—130	0.8
130—160	1.0
Остаток	4.1
Потери	7.1
Сумма	100.0%

Фракции, кипящие выше 130° и состоящие главным образом из неизмененного триизобутилена, присоединены к вышекипящим веществам, исследуемым далее.

Из полученных фракций проанализированы фракции: до 95, 101—103 и 106—115°. Данные анализа приведены в табл. 3.

Для формулы C_nH_{2n} требуется: C — 85.62%; H — 14.38%.

Характеристика этих фракций:

1. Незначительная фракция, кипящая ниже димера (до 95°), как видно из табл. 3, содержит около 1% кислорода. Едва ли можно сомневаться в том, что это есть димерная фракция, загряз-

[1] Значительные потери обусловлены многократным возвращением непрореагировавшего триизобутилена в реакцию.

Таблица 3

Фракция	Навеска	CO_2	H_2O	% C	% H
До 95°	0.1662	0.5145	0.2141	84.28	14.35
	0.2060	0.6[illegible]66	0.2444	84.43	14.41
101—103°	0.1538	0.4826	0.2011	85.57	14.38
	0.1797	0.5646	0.2323	85.69	14.46
106—115°	0.1762	0.5520	0.2295	85.42	14.56
	0.1983	0.6233	0.2576	85.70	14.53

ненная эфиром, служившим для экстрагирования флоридина. Такова же природа фракции 95—101°, но примесь эфира в ней ничтожна.

2. Фракция 101—103° представляет диизобутилен. Интересно было выяснить, тождествен ли этот диизобутилен, полученный деполимеризацией триизобутилена, с тем диизобутиленом, который получается непосредственно полимеризацией изобутилена.

Было произведено параллельное определение констант для обоих димеров. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

	Диизобутилен	
	I опыт; получен деполимеризацией триизобутилена	II опыт; получен полимеризацией изобутилена
Температура кипения	101—103°	101—103°
d_4^{20}	0.7175	0.7175
n_D^{20}	1.4119	1.4112
Определение удельного веса обоих диизобутиленов:		
вес вещ. при 20°	4.0241	4.0240
вес воды при 4°	5.6083	5.6083
d_4^{20}	0.7175	0.7175

Примечание. Показатель преломления определен на приборе Аббе.

Судя по константам, оба диизобутилена представляются тождественными. Известно, что диизобутилен полимеризации представляет смесь двух изомерных углеводородов. Вопрос, имеются ли в диизобутилене деполимеризации оба эти изомера, и если имеются, то каковы их пропорции — остается пока в стадии разработки.

3. Фракция, кипящая в широких пределах 106—115°, есть смесь димера с другим этиленовым углеводородом. Природа последнего подлежит дальнейшему исследованию. В настоящий момент мы его принимаем за этиленовый углеводород C_8H_{16}, изомерный углеводородам, входящим в состав обычного димера с т. кип. 101—103°. Количество этого углеводорода едва ли превышает 1—2% от обычного димера.

Тщательной перегонкой из фракции 106—115° выделена ее главная составная часть, кипевшая при 109—111°. Ввиду незначительного количества этой фракции для нее дана лишь неполная характеристика.

Определение удельного веса в пикнометре

Вес вещ. при 20° — 0.7500 г

Вес воды при 0° — 1.0308 г; вес воды при 4° — 1.0309 г

$d_4^{20} = 0.7275$

Показатель преломления $n_D^{20} = 1.4207$

Определение молекулярной рефракции

$C_8H_{16}F_1$. Вычислено: $MR_D = 38.68$

Найдено: $MR_D = 39.02$

Определение частичного веса по плотности пара

Навеска — 0.0901 г; объем вытесненного воздуха — 19.4 см^3 (26°, 752 мм)

Найдено: $M = 114.4$; вычислено для C_8H_{16} : $M = 112$

Гидрогенизацией в присутствии платиновой черни было установлено наличие этиленовой связи.

Навеска углерода — 0.57 г. Требуется водорода на одну двойную связь 124 см^3 (22°, 752 мм).

Фактически присоединилось 117 см^3, что составляет 94.5% теории.

4. Фракция, кипящая 130—160°, и остаток представляют не вошедший в реакцию триизобутилен, содержащий небольшое количество димерной фракции.

Тяжелая фракция (остаток выше 185°)

Остаток, кипевший выше 185°, был тщательной перегонкой разделен на фракции:

174—178° (атм. давление)	55.3%
101—107° (11 мм)	33.3
127—180° (10.5 мм)	11.6
Сумма . . .	100.0%

Все три фракции анализированы. Анализ дан в табл. 5.

Таблица 5

Фракции	Навеска	CO_2	H_2O	% C	% H
174—178°	0.1786	0.5586	0.2309	85.30	14.46
	0.1989	0.6224	0.2580	85.33	14.51
101—107° (11 мм)	0.1908	0.5997	0.2426	85.72	14.22
	0.1171	0.3674	0.1490	85.57	14.23
127—180° (10.5 мм)	0.2517	0.7974	0.2976	86.40	13.23
	0.2416	0.7634	0.2858	86.16	13.23

Для формулы C_nH_{2n} требуется %: C — 85.62; H — 14.38.

Первая фракция по точке кипения, по удельному весу (найдено $d_4^0 = 0.7774$; $d_4^{20} = 0.7631$) и по анализу представляет не вошедший в реакцию триизобутилен; его — более половины „остатка выше 185°".

Вторая фракция — это, повидимому, тетраизобутилен, образовавшийся в очень малых количествах от частичной полимеризации диизобутилена в момент его рождения. Как показывает анализ, он содержит некоторую примесь вещества, более богатого углеродом.

Наконец, последняя фракция, которая за незначительным ее количеством собрана в широком интервале температур, представляет, может быть, пентаизобутилен, возникший от сочетания ди- и триизобутиленов[1] в смеси с веществами, более богатыми углеродом. Последние присутствуют в большом количестве. Как видно из анализа, в этой фракции количество углерода на 1% больше, а водорода на 1% меньше, чем требуется для формулы C_nH_{2n}.

При рассмотрении табл. 5 бросается в глаза тенденция к обуглероживанию тяжелых продуктов реакции по мере увеличения их частичного веса.

IV. Общий баланс процесса деполимеризации триизобутилена

Если исключить из расчета весь возвращенный триизобутилен и считать потери падающими равномерно на все полученные продукты, то баланс процесса представится в следующем виде:

Изобутилена	27.1%
Изобутана	0.1
Димеров	65.6
Тетрамера	5.4
Высших углеводородов	1.8
Сумма	100%

ВЫВОДЫ

1. Диссоциация триизобутилена под влиянием активного силиката (флоридина) течет с измеримой скоростью уже при 50°.

2. Главный процесс, по которому реагирует около 99% триизобутилена, выражается уравнением



$$(C_4H_8)_3 \rightarrow (C_4H_8)_2 + C_4H_8.$$

3. Одновременно протекает процесс распада триизобутилена с образованием изобутана. Таким образом распадается около 0.5—1% триизобутилена.

---

[1] См.: Лебедев и Коблянский, ЖРХО, **61**, 2183 (*1929*).

4. Образующийся в процессе диссоциации диизобутилен частично полимеризуется с образованием тетрамера и высших форм.

5. В процессе образуется небольшое количество углеводородов, более богатых углеродом, чем этиленовые углеводороды. Они кипят выше триизобутилена.

6. Диизобутилен, полученный деполимеризацией триизобутилена, по физическим константам тождествен с диизобутиленом, полученным полимеризацией изобутилена.

Работа была начата в Химической лаборатории Ленинградского университета и закончена в Лаборатории общей химии Военно-медицинской академии.

[6]
О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ [1]

О НЕСТОЙКИХ МОЛЕКУЛАХ

Область синтетического каучука — это область нестойких органических молекул. Превращение дивинила или его гомологов в каучукоподобные полимеры — естественный для этих веществ переход от малостойкой молекулы мономера к более стойкой молекуле высокого частичного веса.

Чтобы найти надлежащую оценку этого процесса, необходимо изучить физическую и химическую природу нестойких молекул и всю совокупность реакций, возникающих в среде нестойких молекул.

Среди органических веществ, которые за немногим исключением вообще мало прочны, можно выделить группу веществ, отличающуюся особенной нестойкостью. Это чрезвычайно обширная группа непредельных соединений. В этой группе веществ можно найти представителей самых разнообразных степеней нестойкости — от таких, которые самопроизвольно и очень энергично изменяются на глазах наблюдателя, до таких, которые могут сохраняться без изменения неопределенно долгое время. Однако для большинства этих последних то состояние равновесия, в котором они находятся, может быть нарушено внешним толчком: нагревом, освещением, действием потока электронов, прикосновением контактно действующих веществ и т. д.

Возникший самопроизвольно или вызванный искусственно, этот процесс приводит нестойкие молекулы к новому, более устойчивому

состоянию. При этом поведение различных молекул зависит от внешних условий и главным образом от их химической природы.

Нестойкие молекулы осуществляют переход к более стойким формам, отвечающим изменившимся внешним условиям, тремя различными путями: 1) путем изомеризации, 2) путем распада (деполимеризации) и 3) путем полимеризации.

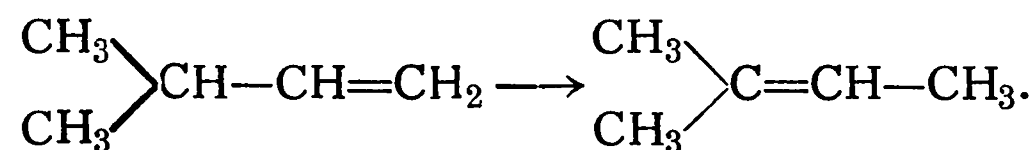
Нередки случаи, когда в среде вышедших из равновесия молекул возникают процессы, текущие по всем трем направлениям одновременно или в тесной последовательности.

1. Путь изомеризации. Переход к более стойкой форме достигается перемещением одного из атомов частицы — чаще всего водорода — от одного атома (кислорода или углерода) к другому. Частичный вес остается неизмененным; меняются взаимное расположение атомов в молекуле и связанный с этим расположением запас энергии.

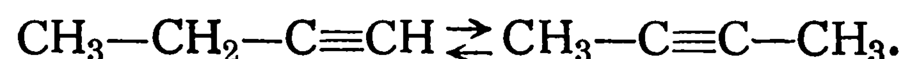
Углеродный скелет молекулы при таких процессах подвергается изменению лишь в редких случаях.

Примеры:

Изопропилэтилен при 250° в присутствии некоторых катализаторов (Al_2O_3, флоридин) изомеризуется в триметилэтилен:



Однозамещенные ацетиленовые производные при нагревании со щелочью изомеризуются в двузамещенные и наоборот:



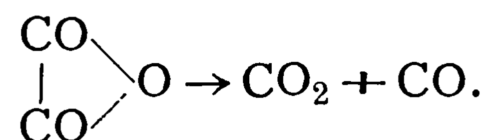
Область этих явлений с большим успехом изучалась акад. А. Е. Фаворским.

2. Путь распада. При изменении внешних условий, особенно при повышении температуры за пределы стойкости молекулы, она часто переходит к более устойчивому состоянию путем расщепления. Этот процесс обыкновенно сопровождается поглощением энергии. Иногда эти процессы протекают замечательно гладко,

иногда затемняются побочными реакциями, в особенности если внешняя температура высока.

Осколки, образующиеся при этом, перестраиваются в новые, более мелкие молекулы. Они могут быть одинаковыми, могут быть и различными. Распад на одинаковые осколки является скорее исключением. Гораздо чаще наблюдается распад на неодинаковые части.

Ангидрид щавелевой кислоты, повидимому, способен существовать лишь при очень низких температурах, так как уже при комнатной температуре распадается на два осколка — углекислый газ и окись углерода

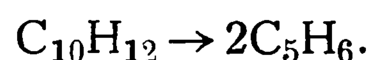


Ацетилен, будучи взорван, распадается на углерод и водород:



Здесь осколки разные. Для таких случаев удобно сохранить название „распад".

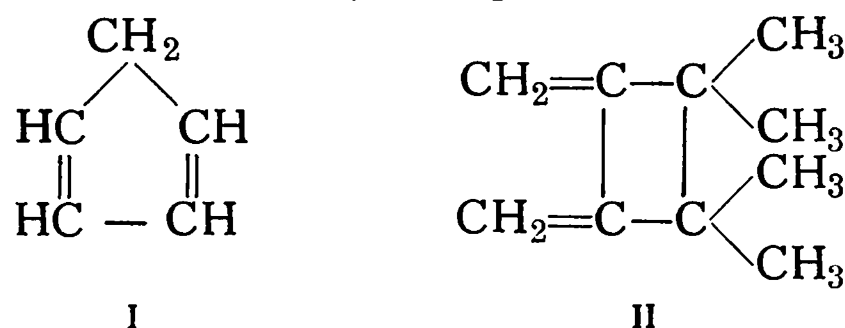
С другой стороны, дициклопентадиен при повышении температуры до 100—150° с необыкновенной легкостью распадается на две молекулы циклопентадиена:



Здесь осколки одинаковы, и они имеют тот же эмпирический состав, что и дициклопентадиен. Такой процесс распада есть очевидное обращение процесса полимеризации, о котором речь идет ниже. Поэтому такой процесс распада удобно назвать „деполимеризацией".

3. П у т ь п о л и м е р и з а ц и и. Выведенные из состояния равновесия непредельные молекулы могут осуществлять переход к более устойчивому состоянию путем взаимного соединения. Две, три или большее число молекул мономера соединяются в более крупные комплексы, иногда достигающие громадного частичного веса. Способностью полимеризоваться обладают за немногими, повидимому, исключениями все непредельные вещества.

Иногда этот процесс начинается самопроизвольно и протекает с большой легкостью. Известны тела, для которых пребывание в мономолекулярном состоянии крайне неестественно. Таковы, напр., циклопентадиен (I) и диметилен-1,2-тетраметил-3,3,4,4-циклобутан (II):



Свежеполученные, они немедленно начинают полимеризоваться, и процесс завершается в несколько часов.

Иногда вещества, способные полимеризоваться, сохраняются в мономерном состоянии громадные промежутки времени, пока какой-либо толчок (сотрясение, луч света, нагревание и т. д.) не выведет его из неустойчивого состояния. Раз начавшись, процесс обыкновенно идет до конца. Таковы, напр., эфиры акриловой кислоты, алленовые и ацетиленовые углеводороды и многие другие непредельные вещества.

Для каждого класса непредельных соединений существуют свои типы полимеризации, и в пределах одного и того же типа поведение отдельных представителей бывает очень индивидуально.

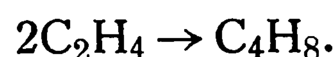
О ПОЛИМЕРИИ

Предметом дальнейшего изложения являются процессы полимеризации, но отграничить резко эти явления от явлений распада или деполимеризации, а отчасти и от явлений изомеризации иногда бывает невозможно. В особенности это касается деполимеризации, так как в идеале процесс полимеризации есть обратимый процесс, и полимеризация и деполимеризация — не два самостоятельных процесса, а части одного сложного.

Явления полимерии имеют свою длинную историю, измеряемую целым столетием.

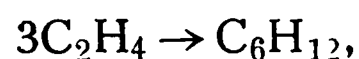
Замечательной случайностью надо признать, что ровно сто лет тому назад, в 1832 г., Берцелиус ввел в науку представление

о полимерии. Он это сделал после того, как Фарадей нашел в светильном газе новое тело — бутилен, имеющий тот же элементарный состав, но вдвое больший частичный вес, чем этилен. Бутилен есть как бы димер этилена, т. е. здесь предполагается процесс:



$$2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8.$$

Своевременно поставить вопрос: можно ли кратность формул двух веществ считать достаточным основанием, чтобы признать их связанными отношением полимерии? Можно ли, напр., считать гексилен тримером этилена:



$$3C_2H_4 \rightarrow C_6H_{12},$$

а циклогексан — гексамером метилена



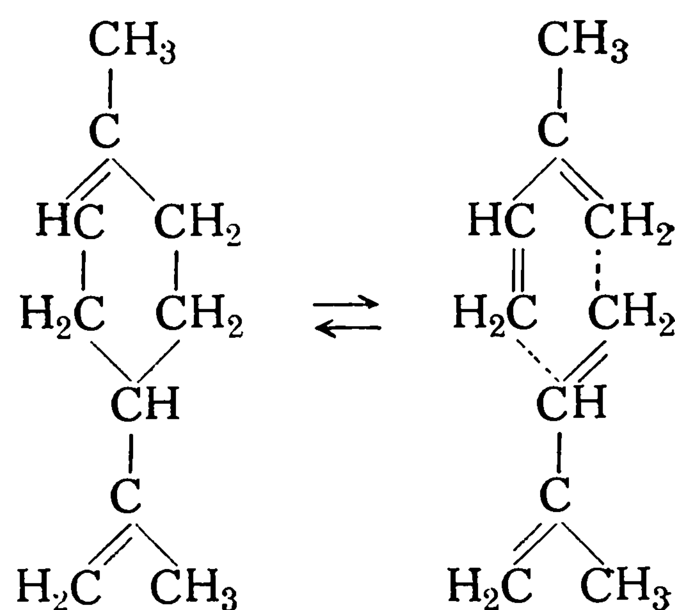
$$6CH_2 \rightarrow C_6H_{12}$$

и т. д.?

Ответ на поставленный вопрос, повидимому, должен быть отрицательным.

Связанными отношением полимерии можно с достаточным основанием признать лишь такие вещества, для которых генетическая связь доказана осуществлением хотя бы одной части обратимого процесса полимеризации — деполимеризации.

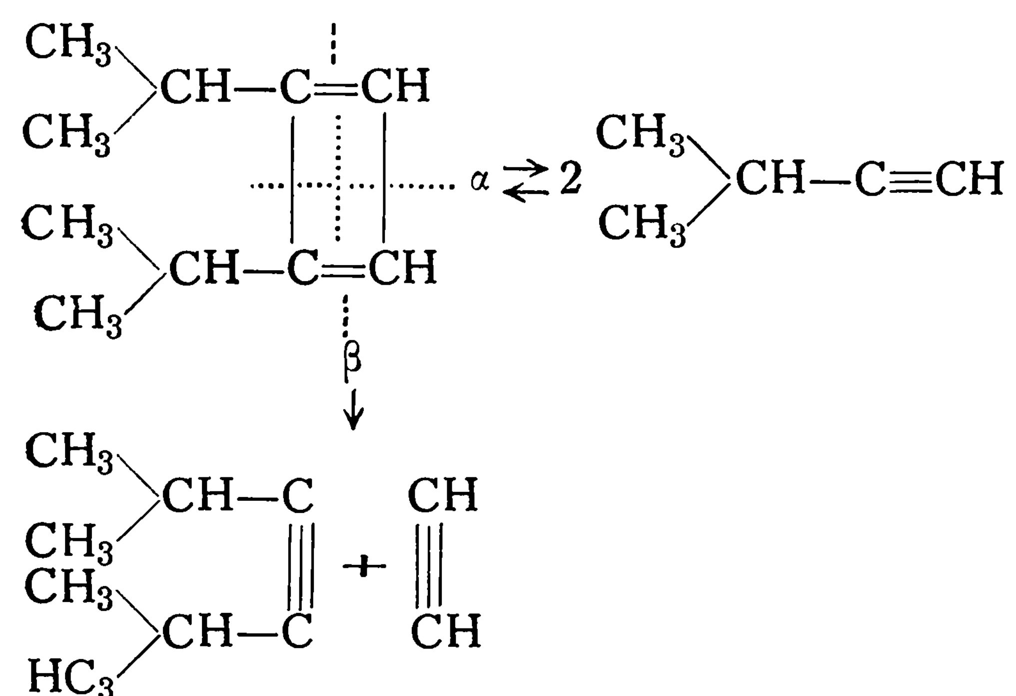
Для приведенных выше двух примеров пока нет достаточных экспериментальных данных признать наличие полимерии. Но мы располагаем значительным числом случаев, когда отношения полимерии доказаны. Так, осуществлен обратный процесс расщепления дипентена в изопрен и образования дипентена из изопрена:



Процесс справа налево течет с чрезвычайной легкостью при 150°. Обратный процесс слева направо был осуществлен в так называемой изопреновой лампе, в которой пары дипентена подвергаются действию накаленной платиновой проволоки и быстро охлаждаются. Этим путем более 50% дипентена могут быть превращены в изопрен.

Нахождение генетической связи часто очень трудная задача. Она бывает особенно трудна в тех случаях, когда распад происходит не так, как шла полимеризация.

Так, напр., димерная форма изопропилацетилена может распадаться по двум направлениям:



При распаде по α отношения полимерии очевидны; при распаде по β получающиеся продукты не тождественны с исходным материалом. В этом случае наличие отношений полимерии может быть доказано лишь тщательным изучением всех продуктов деполимеризации или распада.

Иногда нахождение генетической связи между моно- и полимером может иметь большое практическое значение, не говоря уже о теоретическом интересе.

Громадные услуги при решении таких вопросов может сыграть применение хорошо подобранных катализаторов. Дело в том, что в громадном большинстве случаев образовавшиеся полимерные формы настолько прочны, что расщепить их повышенной температурой, без глубоко идущего разрушения, не удается. Особенно

это имеет место у полимеров, образованных с большим выделением тепла.

Применением катализаторов часто удается настолько повысить скорость деполимеризации, что она течет с достаточной скоростью при температурах, не превышающих пределов стойкости молекул. Так, напр., полимерные формы изобутилена не могут быть деполимеризованы одним нагреванием. Они при этом разрушаются; Введение в среду полимерной формы небольшого количества активированного силиката (флоридова земля, каолин и др.) настолько повышает скорость деполимеризации, что уже при 150—200° этот процесс течет замечательно гладко.

7
ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Часть I

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ОТКРЫТЫМИ ЦЕПЯМИ И ИХ СМЕСЕЙ. ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ СМЕСЕЙ КАК МЕТОД СУЖДЕНИЯ О СТРУКТУРЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ [1]

(Совместно с *Г. Г. Коблянским* и *А. И. Якубчик*)

Фокин,[1] которому принадлежит инициатива введения в органическую химию метода гидрогенизации непредельных соединений в присутствии черней платины, палладия и других металлов, интересовался этим способом не только как методом синтеза предельных соединений, но пытался также выяснить механизм процесса.

При обычном способе гидрогенизации, когда водород находится в избытке и, следовательно, концентрация его постоянна, изменяется концентрация лишь непредельного соединения.

По этой причине течение процесса, как реакции мономолекулярной, должно выражаться логарифмической формулой

$$K = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a - x}.$$

Фокину, повидимому, удалось это показать для некоторых полученных им кривых на всем их протяжении, для других — лишь на конечных участках кривых.

[1] ЖРХО, **38**, 419 *(1906)*; **39**, 607 *(1907)*; **40**, 276 *(1908)*.

Для начальных участков, длина которых варьировала в широких пределах, постоянства для K формулы одномолекулярного процесса не наблюдалось.

При внимательном рассмотрении кривых Фокина нетрудно заметить, что в большинстве случаев, им изученных, начальный участок кривых представляет прямую линию; следовательно, скорость процесса в этой части не зависит от концентрации гидрогенизируемого вещества, и процесс течет с постоянной скоростью.

Факт постоянства скорости был наблюдаем и отмечен как таковой впоследствии многими исследователями: Вавоном,[1] Вильштедтером,[2] Лебедевым,[3] Армстронгом,[4] Залькиндом.[5]

В настоящей статье мы не входим в рассмотрение вопроса о причинах этой аномалии, как вообще оставляем пока в стороне вопрос о механизме процесса гидрогенизации. [[2]]

Беглый взгляд на приводимые ниже кривые гидрогенизации, иногда чрезвычайно своеобразные по своему побегу, заставляет думать, что механизм этот сложен. В пределах настоящего исследования мы довольствуемся тем, что допускаем образование нестойких промежуточных соединений (адсорбционного характера) между катализатором и непредельными молекулами и принимаем, что гидрогенизации подвергаются лишь те непредельные молекулы, которые адсорбированы катализатором.

Является установленным фактом, что скорости гидрогенизации непредельных соединений часто являются постоянными или на всем протяжении процесса, или в начальной его фазе.

С другой стороны, впервые Вавон[1] заметил, что двуэтиленовые производные, как напр. дипентен, присоединяют две молекулы водорода с различными скоростями; первая присоединяется быстрее второй.

---

1 C. r., **152**, 1675 *(1911)*.
2 B., **45**, 1471 *(1912)*.
3 ЖРХО, **48**, 1002 *(1916)*; C., **1**, 1539 *(1923)*.
4 Proc. Roy. Soc., London, **96**, 137 *(1920)*.
5 ЖРХО, **52**, 191 *(1920)*.

Армстронг[1] указывает, что при гидрогенизации некоторых масел получаются кривые с изломами, причем отдельные участки кривой близки к прямым.

С. В. Лебедев[2] наблюдал при гидрогенизации димера фенилбутадиена, в котором одна двойная связь находится в боковой цепи, а другая в кольце, что первая молекула, идущая на гидрогенизацию боковой цепи, присоединяется с большей и постоянной скоростью, а вторая — с меньшей и убывающей скоростью. При исследовании С. В. Лебедева и А. И. Якубчик (еще неопубликованная II часть настоящего исследования) гидрогенизации двуэтиленовых производных было замечено, что в одних случаях, напр., при дипентене и упомянутом выше димере из фенилбутадиена, первая и вторая молекулы водорода присоединяются с различными скоростями. В других случаях, напр., при диаллиле и диизобутениле, обе молекулы H_2 присоединяются с одинаковой и постоянной скоростью и кривая гидрогенизации фактически является прямой на всем протяжении процесса.

В настоящем исследовании мы имеем возможность показать, что совершенно так же ведут себя при гидрогенизации и смеси различных этиленовых производных. В дальнейшем мы приводим много примеров как смесей, дающих кривые с переломом, так и смесей, дающих кривые (или прямые) без какого бы то ни было перелома. Отсюда ясно, что в одних случаях двойные связи обладают одинаковой „активностью“ и гидрогенизируются одновременно, в других случаях они обладают различной „активностью“ и гидрогенизируются последовательно. Другими словами, катализатор, в нашем случае платиновая чернь, обладает избирательным сродством не только к различным молекулам, но и к различным частям одной и той же молекулы.

Задача настоящего исследования найти:

1) как отражается на характере процесса гидрогенизации степень замещения этиленовых производных;

2) как гидрогенизируются смеси одинаковых и различных степеней замещения этилена.

---

[1] Proc. Roy. Soc., London, **96**, 137 *(1919)*.

[2] ЖРХО, **48**, 1002 *(1916)*.

Исследование распадается на несколько частей:

1) гидрогенизация этиленовых производных с открытыми цепями;

2) гидрогенизация алициклических непредельных соединений;

3) гидрогенизация двуэтиленовых (несопряженных, сопряженных и алленовых) производных;

4) гидрогенизация азотсодержащих и гетероциклических соединений. [3]

Настоящая статья представляет результаты, полученные при исследовании I части — этиленовых производных с открытыми цепями. Важнейшим результатом этой работы является разработка метода суждения о структуре непредельных соединений путем гидрогенизации смесей.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Катализатором служила платиновая чернь, приготовленная по Леву, с изменениями, предложенными Вильштедтером.[1] Мы для опыта брали 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 г и редко больше черни. Растворителем служил абсолютный спирт, которого обыкновенно бралось 10—15 см^3. Непредельного соединения бралось обыкновенно около 0.01 граммолекулы. В качестве сосуда для гидрогенизации нам служила „утка“ с двумя кранами. В тех случаях, когда приходилось вести количественные опыты с летучими веществами, употреблялась утка с тремя кранами; часть ее изображена на рис. 2. Емкость ее около 50 см^3. Аппарат для взбалтывания получил после многих переделок форму, изображенную на рис. 1 [4].

Он состоит из двух прочных стоек *A*, привинченных к столу. В отверстиях стоек ходит металлическая пластинка с прорезью *B*, оканчивающаяся двумя стержнями; один из них имеет прямоугольное сечение; для избежания вращения пластинки с прорезью он соединен при помощи шатуна с эксцентриком *C*. Прорезь в пластинке *B* служит для перемещения зажимов, закрепляющих утку.

Взбалтывание производится электрическим мотором *D*. Мы применяли 250 качаний в минуту. Водород мы получали электролизом

[1] B., **45**, 1471 *(1912)*.

крепкого раствора едкого натра; электроды из никеля.[1] Водород перед поступлением из газометра в бюретки (с ртутью) пропускался через накаленную медную спираль и сушился в колонке с натристою известью и хлористым кальцием. Как видно из рис. 1, мы пользовались системой двух бюреток, действующих периодически. Бюретки соединены двуходовыми кранами с одной стороны с газометром, с другой — с уткой. В то время как одна подает водород в утку, другая наполняется из газометра.

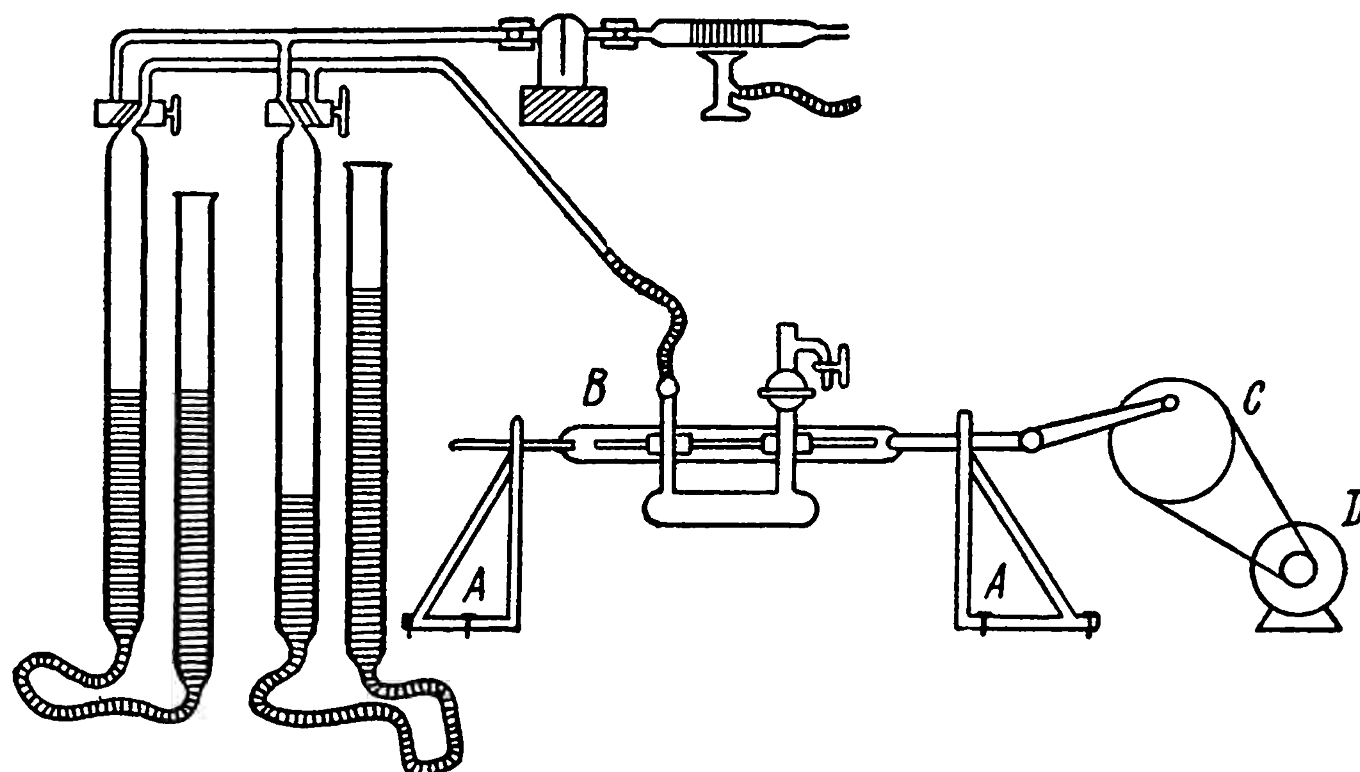


Рис. 1.

Для количественных опытов с летучими веществами мы пользовались уткой с тремя кранами (рис. 2). Кран *A* имеет просвет в 5 мм, чтобы через него можно было пропустить в утку хвост пипетки, служащей для отвешивания вещества. Пипетка закрывается двумя пришлифованными колпачками. Хвост пипетки сделан из толстостенной трубки с просветом не свыше 0.5 мм. При заряжении утки в нее сначала вводится катализатор и растворитель. Утка соединяется с бюреткой для водорода одним своим концом; в другой конец через широкий кран *A* вводится пипетка с отвешенным веществом, с которой предварительно снят нижний колпачок. Утка соединена с пипеткой совершенно герметично при помощи каучуковой

[1] Описание прибора для получения водорода см.: Vanino. Handbuch der präparativen Chemie, 1913.

смычки, как видно на рис. 2. После этого производится промывание утки водородом при открытом кране *B*. На это тратится обыкновенно пол-литра водорода при емкости утки в 50 см^3. Кран *B* закрывается, верхний колпачок пипетки снимается и перемещением уровня ртути в бюретке производится в утке некоторое небольшое разрежение, вследствие чего жидкость из пипетки высасывается в утку. Пипетка промывается растворителем, верхний колпачок надевается и затем пипетка вытягивается кверху настолько, чтобы ее конец вышел из крана *A*, который затем закрывается. Пипетка снимается. Она взвешивается снова, если промывание ее растворителем не производилось.

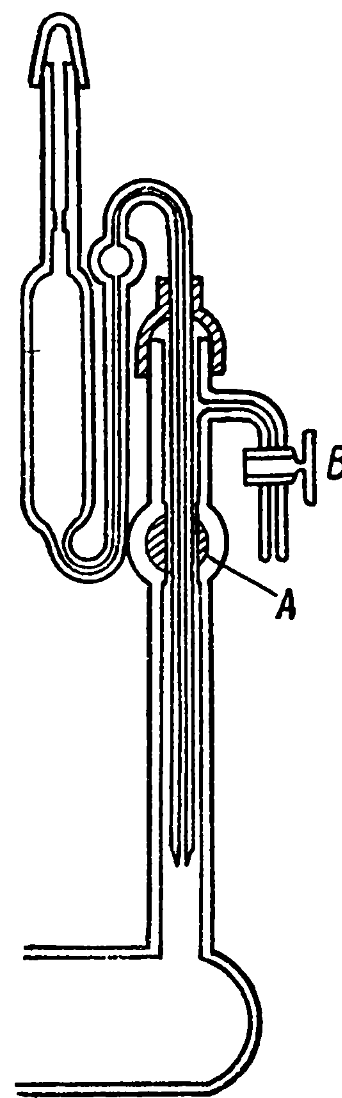


Рис. 2.

Отсчеты поглощенного водорода производились обыкновенно через 0.5 минуты; точность отсчета при больших скоростях поглощения около $\pm$0.25 см^3, а при малых — $\pm$0.1 см^3. Скорость, превышающая 20 см^3 в 0.5 минуты, нами наблюдалась редко.

При графическом изображении результатов гидрогенизации мы откладывали по оси абсцисс время в полуминутах, а по оси ординат — количество поглощенного водорода в кубических сантиметрах, причем наносились количества поглощенного водорода не от начала процесса, как это обычно принято, а количества, отвечающие отдельным промежуткам времени. Таким образом, в случае постоянной скорости мы получаем прямую, параллельную оси абсцисс. Такой способ изображения имеет то преимущество, что переломы, изгибы и всякие отклонения от нормы получают очень рельефное выражение.

Как видно будет из дальнейшего, отыскание перелома на кривой гидрогенизации смеси двух производных этилена есть важнейший момент в предлагаемом нами способе определения структуры непредельных соединений. Во многих случаях, когда перелом выражен нерезко, это возможно только при принятом нами способе

графического изображения. Чтобы показать, насколько в принятом нами способе графического изображения картина получается отчетливее, мы на рис. 11 приводим результаты гидрогенизации смеси стирола и олеиновой кислоты в двух кривых. Кривая *2* изображает процесс в принятом нами способе. Кривая *2'* изображает процесс при нанесении по ординате количеств поглощенного водорода от начала процесса. На первой мы видим резко выраженный перелом, на второй, в месте, отвечающем перелому (поперечная черта), едва заметен перегиб.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЧИСТЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭТИЛЕНА

Рядом опытов было выяснено, что этиленовые производные различных степеней замещения гидрогенизируются неодинаково.

Однозамещенные этилена гидрогенизируются, вообще говоря, с наибольшей скоростью, четырехзамещенные — с наименьшей. Так, 0.01 граммолекулы однозамещенного производного этилена в 10—15 см^3 спирта в присутствии 0.2 г платиновой черни присоединяет в 0.5 минуты в среднем 10—13 см^3 водорода; четырехзамещенные в тех же условиях имеют начальную скорость присоединения 1—2 см^3 водорода.

Двузамещенные симметричные, двузамещенные несимметричные и трехзамещенные этилены занимают промежуточное место по скоростям присоединения водорода. Здесь, однако, имеются соединения со значительными отклонениями скоростей от средней нормы. Об этих случаях подробно будет сказано ниже. [5]

Что касается формы кривых, изображающих течения процесса, то здесь мы наблюдаем следующие особенности. Однозамещенные этилены гидрогенизируются с постоянной скоростью почти до конца; кривая скорости есть прямая, параллельная оси абсцисс (рис. 3). Двузамещенные симметричные (рис. 4) имеют постоянную скорость гидрогенизации в первой половине процесса и убывающую скорость во второй половине. С постоянной скоростью гидрогенизируется около 50% вещества. Двузамещенные несимметричные (рис. 5) и трехзамещенные (рис. 6, *1*, *2*, *3*) имеют непрерывно падающие кривые.

Для них характерной величиной может быть или начальная скорость, или константа процесса. Исключения из этого правила приведены далее. Четырехзамещенные (рис. 6, *4* и *5*) напоминают трехзамещенные с той лишь разницей, что как самый процесс, так и убывание скорости идут очень медленно. В дальнейшем мы обозначаем однозамещенные производные этилена символом I, двузамещенные симметричные символы — II см, двузамещенные несимметричные символом — II нсм, трехзамещенные — III и четырехзамещенные — IV.

Гидрогенизация однозамещенных производных этилена

Из этого отдела было исследовано 7 объектов.

Название веществ и номера [кривых]	Количество Pt (в г)	Температура и давление барометра (в мм.)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [см³]
1. Аллиловый спирт $CH_2{=}CH{-}CH_2OH$.	0.2	13°, 760	15	0.3146	136	136.5

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 11, 10.5, 11, 11, 11, 11, 11, 12, 12.75, 12.5, 10.7, 2, 0.8, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0.2, 0.2, 0.1, 0.1, 0.1 . . .

Название веществ и номера [кривых]	Количество Pt (в г)	Температура и давление барометра (в мм.)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [см³]
2. Эугенол $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}C_6H_3(OH)\,(OCH_3)$.	0.2	15°, 770	13	1.5529	233	230

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 10, 11.5, 12.25, 12, 12, 12.25, 12,5, 13, 13, 13, 13, 13.25, 13.25, 13.25, 13.25, 13.25, 12.5, 11,75, 7, 1.6, 1.4, 1.2, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1...

Продолжение

Название веществ и номера [кривых]	Количество Pt (в г)	Температура и давление барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [см³]
3. Стирол $CH_2{=}CH{-}C_6H_5$.	0.2	19°, 770	40	0.5485	125	123

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 12.5, 13, 13, 13, 13, 13, 13, 10.5, 9.5, 4, 1.25, 0.8, 0.7, 0.7, 0.5, 0.5, 0.4, 0.4, 0.3, 0.3, 0.2, 0.2, 0.1...

Название веществ и номера [кривых]	Количество Pt (в г)	Температура и давление барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [см³]
4. Аллилацетон $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$.	0.2	14°, 760	10	0.9801	231	228

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 8.25, 10, 10.75, 11, 11.5, 11.5, 11.25, 11.5, 11.5, 11.25, 11.5, 11.5, 11.5, 11.25, 11.25, 11.25, 11, 10.75, 11, 10.5, 4, 0.3, 0.1 . . .

Название веществ и номера [кривых]	Количество Pt (в г)	Температура и давление барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [см³]
5. Изопропилэтилен $CH_2{=}CH{-}CH(CH_3)_2$.	0.2	16°, 760	10	0.77	260	257

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в. см³] . . . . 8.5, 8.5, 9.9, 9.5, 9.25, 9.25, 8.5, 9.25, 9.5, 9.5, 9.5, 9.5, 9.25, 9.25, 9.5, 9, 9.25, 9.25, 9.25, 9.25, 9.9, 8.75, 8.75, 7.5, 5.5, 3.5, 2.25, 1.05, 0.3, 0.1, 0.1. . .

Название веществ и номера [кривых]	Количество Pt (в г)	Температура и давление барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [см³]
6. Диаллил $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$.	0.2	12°, 770	7	0.5000	281	284

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9.5, 9, 9, 9.5, 9.5, 9.5, 9.5, 9.5, 9.5, 9, 9.5, 9, 9.5, 9.5, 9.5, 9.5, 10, 10, 10, 10, 8.5, 7.5, 5, 3, 1.5, 1, 0.5, 0.3, 0.1, 0.1 . . .

Продолжение

Название веществ и номера [кривых]	Количество Pt (в г)	Температура и давление барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [см³]
7. Коричноаллиловый эфир $CH_2{=}CH{-}CH_2O \cdot CO{-}CH{=}$ $=CH{-}C_6H_5$.	0.1	16°, 760	9	0.8291	105	

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 13, 13, 13.5, 13, 13, 12.5, 12, 11.5, 10, 9.5, 7, 1.5, 0.5, 0.5, 0.5 и т. д.

В последнем из приведенных случаев скорость 13 см³ отвечает гидрогенизации двойной связи радикала аллилового спирта. Скорость 0.5 см³ отвечает гидрогенизации радикала коричной кислоты.

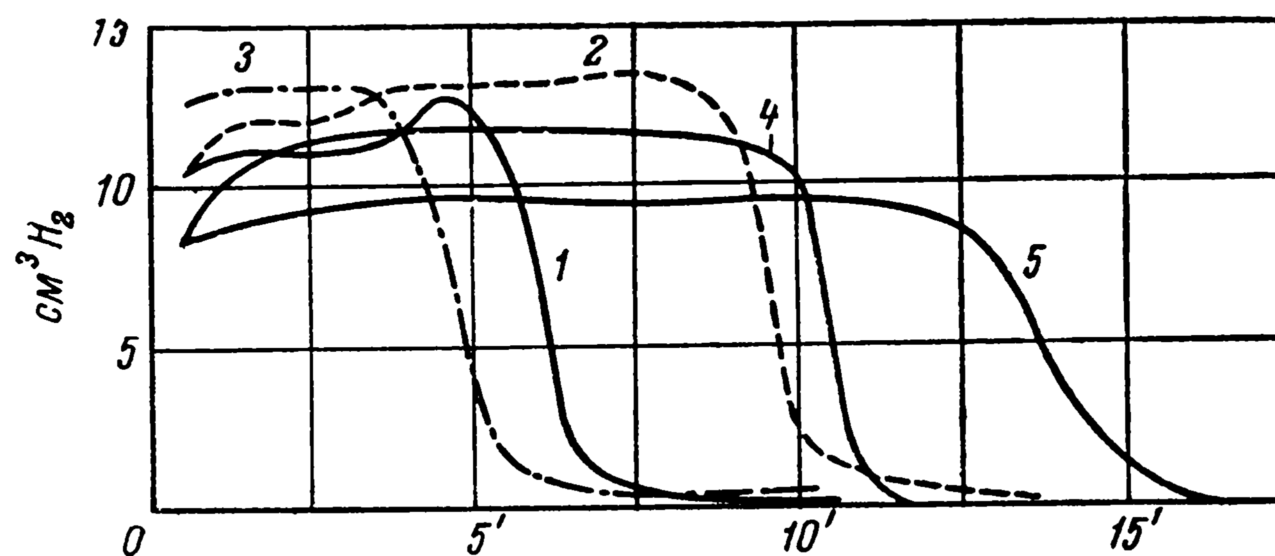


Рис. 3.

Приведенные выше результаты для № № *1*, *2*, *3*, *4*, *5* представлены графически на рис. 3.

Цифры, обозначающие кривые, отвечают номерам однозамещенных производных этилена, приведенных выше. Диаллил (*6*) и аллиловый эфир коричной кислоты (*7*) не изображены графически.

Кривая *6* почти сливается с кривой изопропилэтилена *5*, а кривая аллилкоричного эфира почти сливается с кривой стирола *3*. Своеобразный побег кривой аллилового спирта *1* с увеличенной скоростью у самого конца реакции наблюдался нами несколько раз и у других веществ, при повторных опытах этот горб не всегда появляется. Эта особенность нами еще пока не разъяснена. Обращает на себя внимание и следующее обстоятельство. Аллиловый спирт при 0.2 г платиновой черни имеет скорость 11 см^3 водорода в 0.5 минуты, тогда как аллиловый эфир коричной кислоты для аллилового радикала имеет скорость 13 см^3 при 0.1 г платины. Она возросла бы приблизительно до 19 см^3 при увеличении количества платины до 0.2 г. (По нашим наблюдениям увеличение количества платиновой черни вдвое вызывает увеличение скорости в среднем на 50%). Столь сильное увеличение скорости обусловлено присутствием в той же молекуле двойной связи другого типа (II см). На этом обстоятельстве мы остановимся подробнее впоследствии.

Гидрогенизация двузамещенных симметричных производных этилена (II см)

Из этого отдела исследовано семь представителей.

Название веществ и номера [кривых]	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в мм^3)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см^3)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см^3]
1. Олеиновая кислота $CH_3(CH_2)_7—CH=CH—$ $—(CH_2)_7—COOH$.	0.2	15°, 750	90	2.7475	233	258

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см^3] . . . . 5.25, 8.75, 10, 9.75, 9.75, 10, 10, 10, 10.25, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 9.75, 9.5, 8.75, 8, 7.75, 7.25, 6.75, 6.25, 5.75, 5, 4.25, 3.75, 3.25, 2.5, 2.5, 2, 2.5, 1.5, 1, 1 0.75, 0.5, 0.25, 0.2, 0.2, 0.1, 0.1 . . .

Продолжение

Название веществ и номера [кривых]	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см^3)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см^3)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см^3]
2. Кротоновая кислота $CH_3—CH=CH—COOH$.	0.2	14°, 750	10	0.9016	250	254

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см^3] . . . . 6.5, 6.5, 7.25, 7.5, 7.25, 7.25, 7.5, 7.5, 7.5, 7, 7.25, 7.25, 7.5, 7.5, 7.5, 7.5, 7.5, 7.25, 7.5, 7.5, 7.5, 7.5, 7.5, 7.5, 7.5, 7.25, 7, 7, 7, 6.5, 6.25, 6.25, 6.5, 4.75, 4.25, 2.8, 1.4, 0.3, 0.2, 0.1, 0.1, 0.1 . . .

3. Анетол $(CH_3O)C_6H_4—CH=CH—CH_3$.	0.2	17°, 760	14	0.8862	144	146

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см^3] . . . . 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10.5, 10, 10, 9.5, 8.5, 8, 8, 5, 2.5, 1.25, 0.8, 0.8, 0.7, 0.7, 0.6, 0.6, 0.5 . . .

Поглощено с большой скоростью теоретическое количество, после этого устанавливается новая скорость, около 0.4 см^3. Это гидрогенизация бензольного кольца.

4. Коричный спирт $C_6H_5—CH=CH—CH_2OH$.	0.2	14°, 770	13	1.0653	184	185

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см^3] . . . . 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5.5, 5.5, 5.5, 5.5, 5.5, 5.5, 5.5, 5.5, 5.5, 5.25, 5.5, 5.25, 5.5, 5, 4.5, 4.5, 4.5, 4.5, 4.5, 4.25, 4.25, 4, 3.75, 3.75, 3.5, 3.25, 2.75, 2.5, 2, 1, 1, 0.5, 0.2, 0.2, 0.1, 0.2, 0.1, 0.1 . . .

Продолжение

Название веществ и номера [кривых]	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
5. Коричнометиловый эфир $C_6H_5—CH=CH—COOCH_3$.	0.1	22°, 755	10	0.79	117	

Вследствие медленности процесса отсчеты даны через 2 минуты. После насыщения двойной связи цепи начинается очень медленная гидрогенизация бензольного кольца.

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 9, 9, 9, 8.5, 8.5, 8.25, 8, 8, 7.75, 7.5, 7, 7, 6.75, 6.5, 6.25, 6, 5.75, 5.25, 4.5, 4, 3.25, 2, 1.25, 1.5, 1.25, 1.25, 1.25 . . .

6. Малеиновая кислота COOH—CH=CH—COOH.	0.1	20°, 750	15	0.4844	98	100

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 3.3, 3.2, 2.8, 2.6, 2.4, 2.4, 2.5, 2.3, 2.3, 2.2, 2.2, 2.2, 2.2, 2.1, 2, 1.9, 2, 1.8, 2, 2, 1.8, 1.8, 2, 1.9, 1.7, 1.6, 1.8, 1.8, 1.6, 1.5, 1.7, 1.6, 1.7, 1.6, 1.7, 1.4, 1.5, 1.5, 1.4, 1.5, 1.4, 1.4, 1.2, 1.2, 1.3, 1.2, 1.2, 1.1, 1, 1.1, 1.1, 1.1, 0.8, 0.8, 0.7, 0.8, 0.6, 0.7, 0.5, 0.5, 0.3, 0.4, 0.3, 0.3, 0.2, 0.1, 0.1, 0.1 . . .

7. Стильбен $C_6H_5—CH=CH—C_6H_5$.	0.1	19°, 770	70	0.6000	[illegible]	

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 1.2, 1.2, 1, 1, 0.8, 0.8, 0.7, 0.7, 0.6, 0.6, 0.5, 0.4, 0.5, 0.5, 0.5, 0.5, 0.5, 0.5, 0.5 и т. д

Процесс течет крайне медленно. Он не закончен.

Приведенные результаты для II см графически изображены на рис. 4. При рассмотрении результатов гидрогенизации для II см и рис. 4 видно, что для первых четырех представителей этого класса коли-

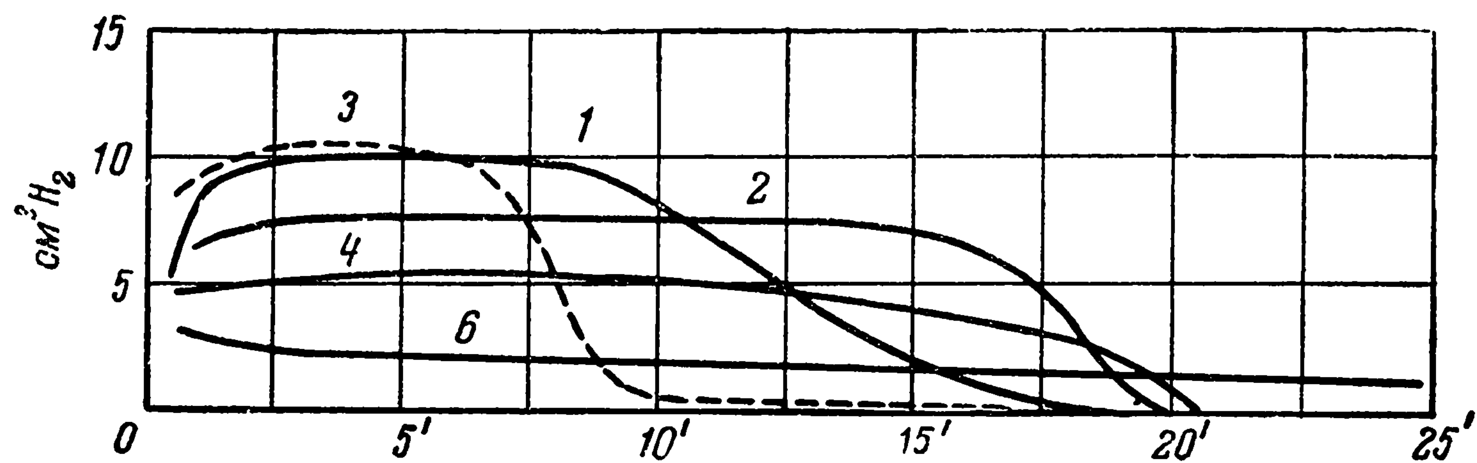


Рис. 4.

чество поглощенного в 0.5 минуты водорода колеблется от 5.5 до 10 $см^3$. Для остальных оно значительно ниже. Эти последние имеют двойную связь в двустороннем сопряжении с бензольным кольцом или карбоксилом. Сюда относятся: коричнометиловый эфир (*5*), малеиновая кислота (*6*) и стильбен (*7*).

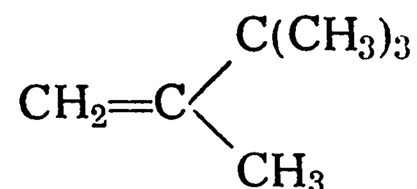
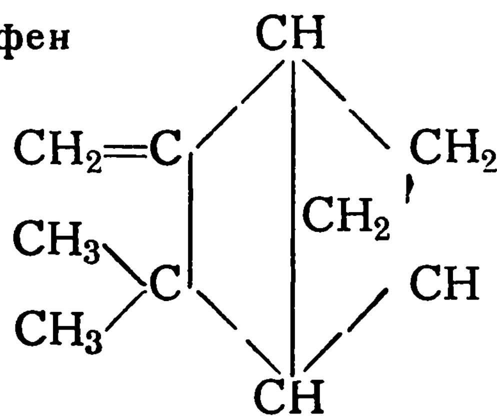
Гидрогенизация двузамещенных несимметричных производных этилена (II нсм)

Из этого отдела исследовано шесть представителей.

Название веществ и номера [кривых]	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в $см^3$)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в $см^3$)	Действительно поглощенное количество H_2 [в $см^3$]
1. Несимметричный метилфенилэтилен $CH_2{=}C(CH_3)(C_6H_5)$	0.2	15°, 760	13	1.1805	230	145 или 63%

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в $см^3$] . . . . 8, 8, 8, 8, 5, 8, 5, 8, 8, 8, 8, 7.5, 7.5, 7, 7, 6, 5.75, 5.75, 5, 4.5, 4, 2.75, 2, 1.2, 0.6, 0.4, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2 и т. д.

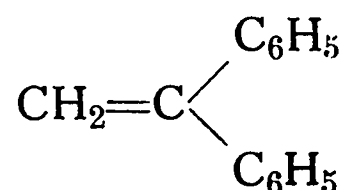
Продолжение

Название веществ и номера [кривых]	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
Этот углеводород, полученный синтезом из ацетофенона и магний-иодметила, представляет смесь двух углеводородов. Как видно из результата гидрогенизации, этот углеводород присоединяет лишь около 65% теоретического количества водорода. Примешанный к нему в количестве 35% углеводород водорода не присоединяет. Эта примесь выделена и исследуется особо.						
2. Несимметричный метилтретичнобутилэтилен 	0.2	13°, 760	15	1.2448	282	280
Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³]	14, 14.25, 14.5, 15, 15.5, 16, 15, 15, 15, 14.5, 14.5, 14, 13.5, 13.5, 13, 12.5, 11.5, 10.5, 6.5, 2.5, 1.5, 1, 0,6, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1, 0.1 . . .					
3. Камфен 	0.2	19°, 770	14	1.6480	112	112
Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³]	10.5, 11, 10, 11, 10, 10, 9.5, 9, 8.25, 5.25, 3.25, 1.75, 0.75, 0.6, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.1, 0.1, 0,1 . . .					

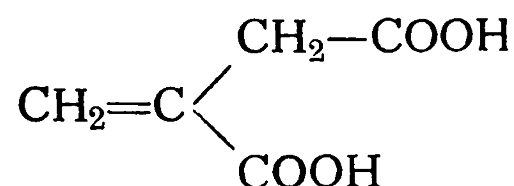
Продолжение

Название веществ и номера [кривых]	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
4. Метиленциклогексан $CH_2=C\langle\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}\rangle CH_2$	0.1	18°, 765	14	0.4300	105	105

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 16, 16.5, 17.5, 17, 12, 2, 0.75, 0.6, 0.4, 0.4, 0.3, 0.3, 0.3, 0.3, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.1, 0.1 . . .

Название веществ и номера [кривых]	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
5. Дифенилэтилен 	0.3	15°, 750	10	1.0252	137	144

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 5, 5, 5, 5, 5.25, 5.25, 5.25, 5.25, 5, 5, 5, 4.75, 4.75, 4.5, 4.5, 4.5, 4.5, 4.25, 4.25, 4.25, 4.25, 4.25, 4, 3.5, 3.5, 3, 2.75, 3, 2.75, 2.75, 2.5, 2, 2, 1.5, 1.5, 1.5, 1, 1, 0.75, 0.4, 0.4, 0.2, 0.2, 0.1 . . .

Название веществ и номера [кривых]	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
6. Итаконовая кислота 	0.2	20°, 760	14	0.6088	112	113

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 3.5, 4, 4, 4, 4, 4.2, 4.4, 4.7, 4.2, 4.3, 4.2, 4.5, 4, 4, 4.3, 4.2, 4, 4, 3.9, 4, 3.9, 3.6, 3.4, 3,2, 3, 3, 3, 2.5, 2.2, 1.2, 1, 0.7, 0.3, 0.2, 0.1, 0.1 . . .

Эти результаты графически изображены на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что II нсм широко варьируют по начальным скоростям присоединения водорода. Меньшие скорости присущи веществам, имеющим двойную связь в сопряжении с фенилом и

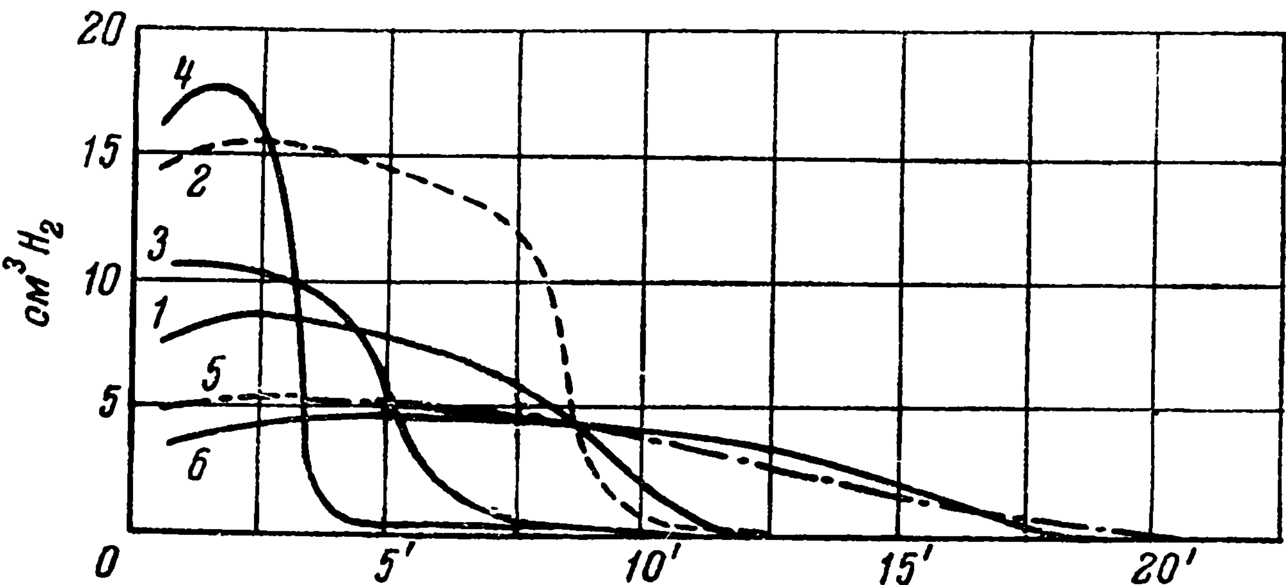


Рис. 5.

карбоксилом. Форма кривой — падающая почти с самого начала процесса. Исключение представляют семициклические связи — камфен (*3*), метиленциклогексан (*4*), где в начале процесса имеются значительные участки с постоянной скоростью.

Гидрогенизация трехзамещенных производных этилена (III)

Исследовано три представителя этого класса.

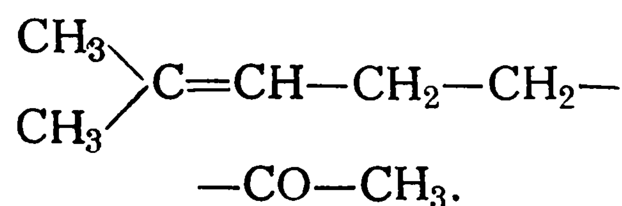
Название веществ и номера [кривых]	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
1. Окись мезитила $(CH_3)_2C{=}CH{-}CO{-}CH_3$.	0.2	17°, 760	15	0.4865	118	122

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 12, 13, 13, 13, 13, 13, 13, 12.5, 10, 5, 5.5, 2.25, 0.75, 0.5, 0.3, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.1 . . .

Продолжение

Название веществ и номера [кривых]	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
2. Триметилэтилен $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3$.	0.2	14°, 750		Навески несколько менее 0.01 граммолекулы.		176.5

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . . 5.75, 6.25, 6.25, 6.5, 6.5, 6.25, 6.25, 6.25, 6, 6, 6, 6, 5.75, 6, 5.75, 5, 5, 5.5, 5.5, 5.5, 5.25, 5.5, 5.25, 5, 5, 5, 4.75, 4.75, 4.5, 4.25, 3.75, 3.25, 2.25, 1.5, 0.5, 0.3, 0.2, 0.1, 0.1 . . .

Название веществ и номера [кривых]	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
3. Метилгептенон 	0.2	14°, 755	13	0.7779	147	153

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 4.5, 5.5, 5.5, 6, 5.5, 6, 6, 6, 6, 6, 6, 6, 5.75, 6, 6, 5.75, 5.75, 5.5, 5.5, 5.5, 5.5, 5.25, 5.5, 5.25, 4.75, 5, 4, 2.25, 0.5, 0.25, 0.1 . . .

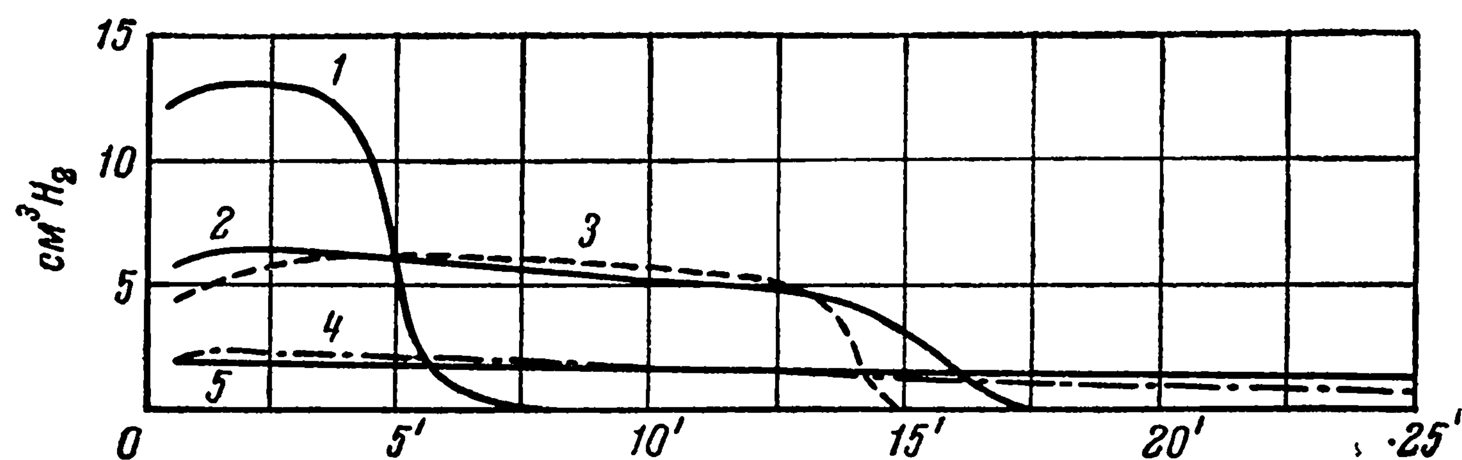


Рис. 6.

Результаты графически изображены на рис. 6 (кривые *1*, *2*, *3*). Кривые слегка падающие. Исключение представляет окись мезитила (*1*), где двойная связь сопряжена с карбонилом. Известно,

что такого типа двойная связь обладает повышенной „активностью". Это сказыватся в окиси мезитила очень большой скоростью гидрогенизации и формой кривой (по побегу эта кривая очень напоминает кривые гидрогенизации однозамещенных этиленов). Однако в смесях, как будет видно далее, окись мезитила ведет себя как типичный трехзамещенный этилен.

Гидрогенизация четырехзамещенных производных этилена (IV)

Название веществ и номера [кривых]	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
4. Тетраметилэтилен $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$	0.3	15°, 755	13	0.5655	158	160

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 1.75, 2.5, 2.5, 2.5, 2.25, 2.25, 2.25, 2.25, 2.25, 2.25, 2.25, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 1.75, 1.75, 1.75, 1.75, 1.75, 1.5, 1.5, 1.5, 1.5, 1.5 и т. д.

Медленное и постепенное падение скорости.

Название веществ и номера [кривых]	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
5. Пулегон $(CH_3)_2C=C\langle CH_2—CH_2—HC(CH_3)—CH_2—CO\rangle$	0.2	18°, 760	14	0.7850	123	125

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 2, 1.75, 2, 1.75, 2, 1.75, 2, 1.75, 2, 2, 1.75, 2, 2, 1.75, 1.75, 1.75, 2, 1.75, 1.75, 1.75, 1.75, 1.75 и т. д. с весьма медленно убывающей скоростью.

Графически результаты изображены на рис. 6 (кривые *4* и *5*). Кривые непрерывно и медленно падают.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ СМЕСЕЙ ПРОИЗВОДНЫХ ЭТИЛЕНА

Первоначальной задачей настоящего исследования было найти условия, при которых представлялось возможным сравнивать скорости гидрогенизации различных непредельных соединений. Известно, что скорость гидрогенизации весьма чувствительна к различным влияниям, иногда трудно уловимым. Прежде всего не удается приготовлять платиновую чернь всегда одной и той же активности; она всегда несколько колеблется у образцов, приготовленных в разное время. Затем активность свежеприготовленной платиновой черни изменяется во времени; сначала она растет в течение нескольких дней, затем, хотя и медленно, падает. Присутствие отравляющих веществ в воздухе во время заряжения прибора для гидрогенизации чрезвычайно сильно отражается на скорости процесса. Наконец, чистота гидрогенизируемого вещества, способ его хранения, степень окисленности отражаются на скорости процесса. Правда, при применении известных предосторожностей, при соблюдении чисто бактериологической чистоты в работе получаются результаты, довольно близкие у параллельно проведенных опытов. Однако отклонения в 10% случаются сплошь и рядом.

Чтобы устранить элемент случайности, было решено к исследуемому образцу непредельного соединения прибавлять некоторое количество раз навсегда выбранного этиленового производного, которое являлось бы стандартом. При этом мы исходим из допущения, что взятое вещество в смеси будет гидрогенизироваться с присущей ему скоростью; получая кривую с переломом, отвечающую двум различным скоростям, из которых одна всегда принадлежит стандарту, мы рассчитывали получить возможность выражать скорость гидрогенизации исследуемых веществ в долях скорости стандарта и таким образом иметь сравнимые данные: исследуемое вещество и стандарт, находясь в смеси, всегда находятся в одинаковых условиях. Однако исследование показало, что способ этот неприменим, так как компоненты смеси ни в коем случае не относятся друг к другу индифферентно, а взаимно изменяют скорости друг друга. Мы наталкиваемся на в высокой степени любопытный

факт смещения скоростей, и иногда чрезвычайно больших. При этом выяснилось следующее:

1) смеси этиленовых производных одной степени замещения гидрогенизируются одновременно и дают непрерывную прямую или кривую; 2) смеси различных степеней замещения гидрогенизируются последовательно, и кривая получается с переломом, в частности ступенчатая.[6]

Если держаться той точки зрения, что присоединяют водород только те молекулы, которые адсорбированы катализатором, то отсюда следует заключить, что, во-первых, металлические черни и коллоидные металлы обладают резко выраженными избирательными свойствами и, во-вторых, что производные одной степени замещения этилена обладают приблизительно одинаковой способностью адсорбироваться катализатором, а производные различных степеней замещения — различной.

На этих наблюдениях и построен предлагаемый здесь способ определения структуры непредельных соединений.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ СМЕСЕЙ ОДНОЙ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ ЭТИЛЕНА

Смеси однозамещенных этиленов

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты		Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)		Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
	индивидуальная	в смеси							
1 Эугенол.	9	12	0.1	20°, 760	10	0.5455	80	180	177.5
Аллиловый спирт.	7.5					0.2373	100		

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 9.75, 11.5, 11.5, 12, 12, 12, 12, 12, 12, 12, 12, 12, 12.5, 13.5, 13.5, 1.2, 0.9, 0.6, 0.5, 0.5, 0.4, 0.2, 0.2, 0.2, 0.1, 0.1, 0.1 . . .

Продолжение

Состав смеси и №№	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
2 {Эугенол. Стирол.	9 10	} 18	0.1	21°, 760	15	0.7318 0.4495	107 105 } 212	210

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 17, 18, 18, 18, 18, 18, 18, 18, 16.5, 15, 10.5, 4.5, 2, 1.5, 1.25, 1, 0.6, 0.5, 0.4, 0.4, 0.3, 0.3, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.1, 0.1 . . .

3 {Эугенол. Изопропилэтилен.	13 9.5	} 15	0.2	14°, 765	13	0.8110 0.5000 (взято грубо)	} 115	292

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 11, 13, 13.5, 14, 15, 14, 15, 15, 14.5, 15, 15, 15, 15, 15, 15, 15, 14.5, 14, 14, 8.5, 4, 2, 1.5, 1, 0.6, 0.6, 0.4, 0.2, 0.2, 0.1 . . .

4 {Аллилацетон. Изопропилэтилен.	17 14	} 16.5	0.3	14°, 775	13	0.9775 0.4000 (взято грубо)	} 233	366

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 11, 14, 15, 16, 16, 16.5, 16.5, 16, 17, 17, 16.5, 17, 16.5, 17, 16.5, 16.5, 16.5, 16.5, 16, 16, 15, 14.5, 7.5, 3.25, 1.8, 1.2, 0.6, 0.4, 0.2, 0.2, 0.1, 0.1 . . .

Вышеприведенные результаты графически изображены на рис. 7. Кривые скорости параллельны оси абсцисс. Переломов нет; следовательно, одновременно гидрогенизируются оба компонента смесей. Поперечная черточка на кривых указывает то место, где окончилась бы гидрогенизация компонента с большей индивидуальной скоростью, если бы гидрогенизация шла последовательно. Для смеси эугенола с аллиловым спиртом наступает ускорение процесса в самом конце реакции. Эта особенность нами часто наблюдалась у спиртов (аллиловый, коричный), когда они являлись компонентами смесей. Скорость гидрогенизации смесей 1 близка к средней скорости гидрогенизации компонентов.

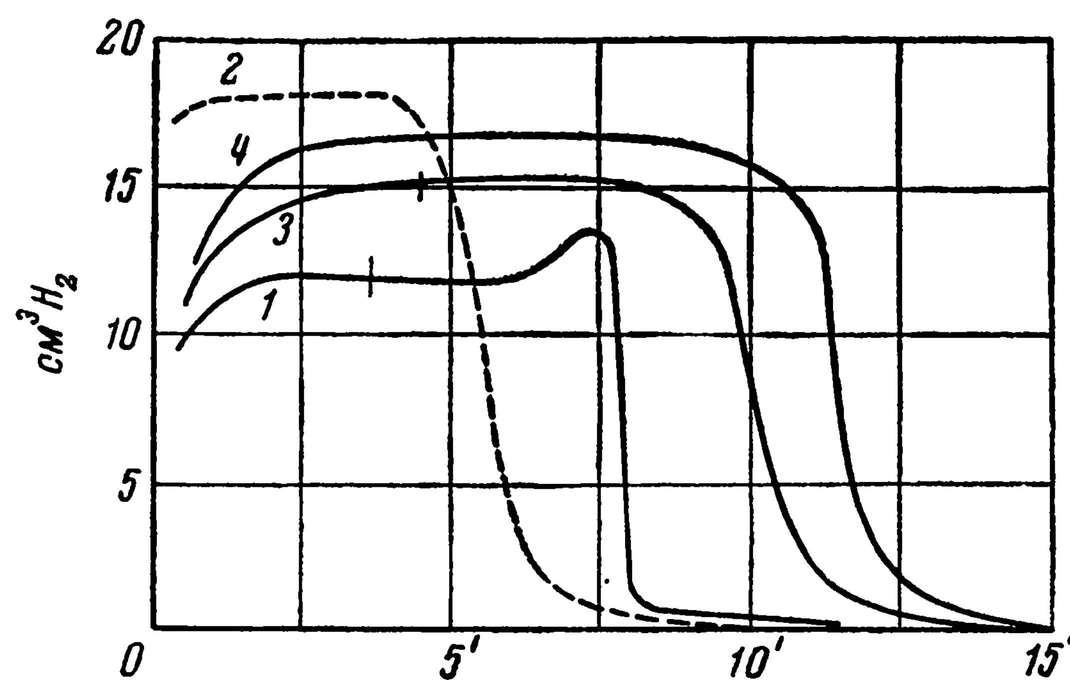


Рис. 7.

Смеси симметричных двузамещенных этиленов

Исследованы четыре пары.

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты		Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
	индивидуальная	в смеси						
1 {Олеиновая кислота. Кротоновая кислота.	7.5 6.5	} 8	0.1	20°, 755	30	0.8950 0.2492	70.5 77 } 147.5	152

Продолжение

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в $см^3$) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации (в $см^3$) в 0.5 минуты: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в $см^3$)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в $см^3$)	Действительно поглощенное количество H_2 [в $см^3$]
Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в $см^3$]	7, 7.5, 7.5, 7.5, 7.75, 7.75, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 7.5, 7, 7.5, 7, 6, 5, 4, 3.2, 1.5, 1.4, 0.8, 0.4, 0.4, 0.2, 0.1, 0.1 . . .							
2 {Анетол. Кротоновая кислота.	10 8.5	}9.5	0.2	14°, 740	12	0.6510 0.8380	108 236 }344	347
Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в $см^3$]	5, 8, 8.5, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9.5, 9.5, 9, 9, 9, 9.5, 9.5, 9.5, 9.5, 9, 9.5, 9.5, 8.5, 9, 9, 9, 9, 9, 8.5, 8.5, 8.5, 8, 8.5, 8.5, 8, 7.5, 7.5, 7.5, 6.5, 6.5, 5.75, 5, 3.75, 2.25, 1.5, 0.7, 0.6, 0.5, 0.2, 0.2, 0.1, 0.1 . . .							
3 {Атенол. Коричный спирт.	14 8	}9.25	0.4	15°, 770	10	1.4924 0.7159	234 125 }359	362
Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в $см^3$]	7, 7, 7.25, 7.75, 8, 8.75, 8.75, 9, 9.25, 9.25, 9.5, 9.5, 9.5, 9, 9, 9.5, 9.5, 9.5, 9.25, 9.5, 9.25, 9, 9, 8.75, 9, 9.25, 8.75, 8.75, 8.75, 8.5, 8.75, 8.75, 8.75, 8.25, 8.25, 8.25, 8.25, 7.5, 7, 6, 5.25, 4.25, 3, 1.75, 1, 0.4, 0.2, 0.1, 0.1 . . .							
4 {Анетол. Олеиновая кислота.	10 10	}13	0.2	15°, 770	70	1.3394 1.4563	210 120 }330	348
Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в $см^3$]	10, 11.5, 13, 12.5, 13, 13, 13, 13, 13, 13, 12.75, 13, 13, 12.5, 12.5, 12.5, 12, 11, 12.5, 11.5, 11.5, 11, 10.5, 10, 10, 8.5, 8, 7, 5.5, 5, 3, 2.25, 1.5, 1.75, 1, 0.5, 0.7, 0.5, 0.5 . . .							

Рис. 8 показывает, что общий характер индивидуальных кривых (II см) сохранен и в их смесях. Кривые на значительном про-

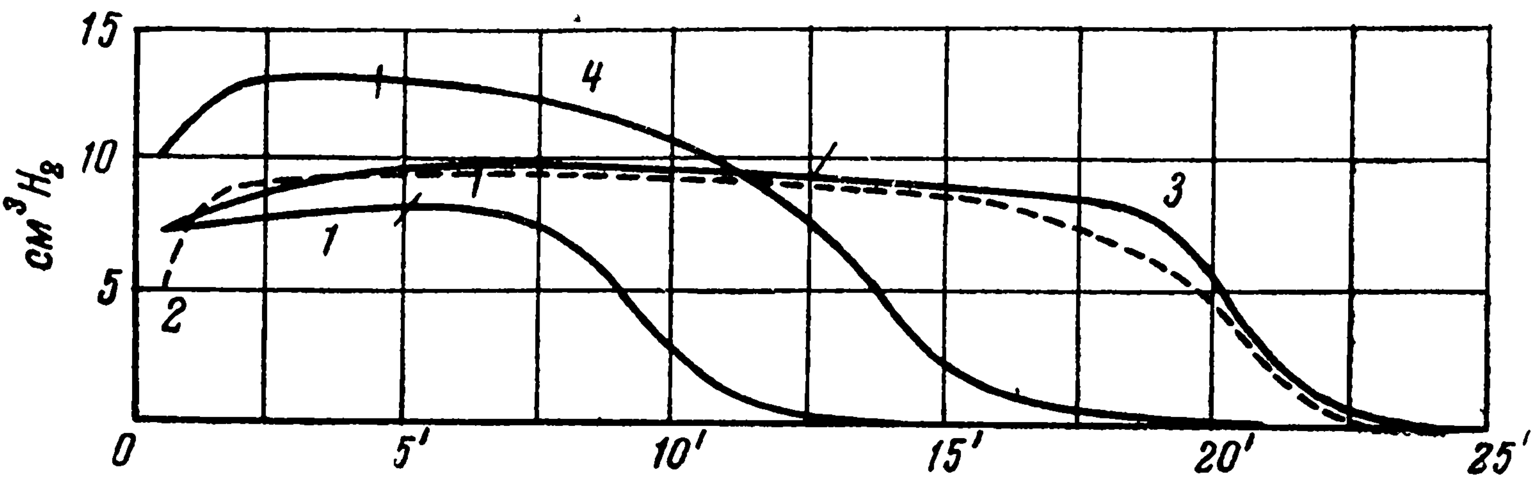


Рис. 8.

тяжении параллельны оси абсцисс, затем быстро падают. Перелома нет. Значение поперечной черты на кривых то же, что и на рис. 7. Скорости гидрогенизации смесей близки к средней скорости компонентов.

Смеси несимметричных двузамещенных этиленов (II нсм)

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты		Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
	индивидуальная	в смеси						
1 {Итаконовая кислота. Нсм дифенилэтилен.	4 5	4 (нач.)	0.2	18°, 760	14	0.4368 0.5047	80 67 } 147	149

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 4, 4, 4.2, 4.2, 4.4, 4.4, 4.3, 4.5, 4.2, 4.2, 4, 4.2, 4.2, 4, 4, 4, 4, 4, 3.6, 3.8, 4, 3.8, 3.8, 3.6, 3.5, 3.6, 3.5, 3.5, 3.5, 3.2, 3.2, 3, 2.5, 2.7, 2.6, 2.7, 2.6, 2.6, 2.4, 2.3, 2.1, 1.8, 1.4, 1.3, 0.9, 0.6, 0.3, 0.1 . . .

Продолжение

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
2 Метилтретичнобутилэтилен. Нсм метилфенилэтилен.	15 8	8.5 (нач.)	0.2	13°, 750	13	1.0516 0.9161	252 117 } 369	363

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 8.25, 8.25, 8.5, 8.5, 8.25, 8.25, 8, 7.75, 7.5, 7.75, 7.75, 7.5, 7.5, 7.75, 7.5, 7.5, 7, 7, 7.25, 6.75, 7.25, 6.75, 6.25, 6.25, 6, 6.25, 6.25, 6, 6.25, 6, 5.75, 5.5, 5.5, 5.5, 5.5, 5, 5.25, 5.25, 5, 5.25, 5, 4.5, 4.5, 4.75, 4.75 ,4.5, 4.75, 45, 4.25, 4.75, 4.5, 4.5, 4.5, 4.5, 4, 4.5, 4.25, 3.75, 3.75, 3.5, 2.75, 1.5, 1.25, 1, 0.5, 0.3, 0.2 . . .

Метилфенилэтилен содержит 37% примеси негидрогенизирующейся.

3 Метиленциклогексан. Камфен.	12 5	8	0.05	19°, 760	14	0.5440 0.6594	136 116.5 } 252.5	253

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 7, 7, 7, 7.5, 7.75, 8, 7.75, 7.75, 7.75, 8, 8, 8.5, 8, 8, 8, 8, 8, 7.5, 8, 8, 8, 8, 7.75, 7.75, 7.75, 7.75, 7.5, 7.5, 7.5, 7, 6.75, 6, 4.75, 3.5, 2, 1.2, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0.1 . . .

4 Метилтретичнобутилэтилен. Камфен.	10 7.5	9.5	0.1	15°, 750	13	0.3270 0.5636	80 100 } 180	177

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 4, 7.5, 8.5, 9.95, 9.75, 9.5, 9.5, 9.5, 9.25, 9.5, 9.5, 9.5, 9.5, 9, 9.5, 9, 8.5, 7.75, 5.75, 3.75, 2.25, 1.1, 0.9, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1, 0.1, 0.1 . . .

Продолжение

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
5 Диизобутенил. Камфен.	6 7.5	11.5 (нач.)	0.1	18°, 765	14	0.5700 0.7980	246 139 } 385	360

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 10, 11.5, 11, 5, 11.5, 11.5, 11.5, 11.5, 11.5, 11.5, 11.5, 11.5, 11.5, 10.5, 11.5, 11, 10.5, 10, 11, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 9, 9, 9, 9, 8, 7.5, 7.5, 3.8, 3.5, 2.25, 1.8, 1.25, 1, 1, 1, 0.7, 0.7, 0.5, 0.5 . . .

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
6 Камфен. Итаконовая кислота.	7.5 3	6 (нач.)	0.1	19°, 765	14	0.6366 0.4642	111 84 } 195	191

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5.5, 5.5, 6, 5.75, 5.75, 5.5, 6, 5.5, 5.5, 5.75, 5.75, 5.25, 5.25, 5.25, 5.5, 5.25, 5.25, 4.75, 5, 4.75, 4.75, 4.5, 4.75, 4.25, 4.5, 4.25, 4, 4, 3.5, 3.5, 3.5, 3, 2.5, 2.25, 1, 0.75, 0.5, 0.4, 0.2, 0.1 . . .

Сверх приведенных здесь шести пар исследовано еще четыре пары, которые подробно не приведены, так как дают результаты, в большинстве случаев близкие к приведенным.

Приводим лишь название пар: метилтретичнобутилэтилен, итаконовая кислота (пара *7*); нсм метилфенилэтилен, нсм дифенилэтилен (пара *8*); дипентен (двойная связь боковой цепи), камфен (пара *9*); дипентен (двойная связь боковой цепи), метилтретичнобутилэтилен; (пара *10*).

Для некоторых пар результаты изображены на рис. 9.

Здесь нужно обратить внимание на следующее обстоятельство. Лишь семициклические двузамещенные (камфен) дают в некоторых случаях кривые, параллельные оси абсцисс. Из изученных десяти случаев это имеет место лишь в двух (пары *3*, *4*). Во всех осталь-

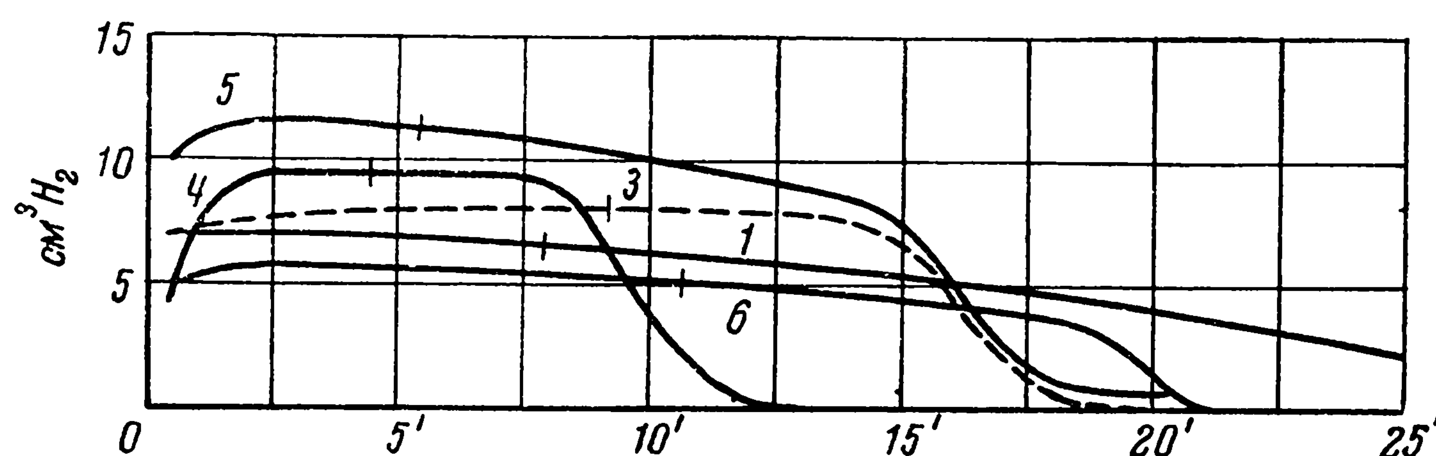


Рис. 9.

ных случаях получаются непрерывно падающие, не имеющие перелома кривые, у которых можно отметить, как на кривой *5*, некоторую начальную и некоторую конечную скорость; за последней начинается крутое падение кривой к оси абсцисс.

Лишь когда один из компонентов очень медленно гидрогенизируется, кривая медленно и непрерывно приближается к оси абсцисс (пары *8*, *9*). Характер индивидуальных кривых сохраняется и в смесях (II нсм).

Смеси трехзамещенных производных этилена (III)

Исследовано три пары.

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: индивидуальная	в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
1 {Окись мезитила. Триметилэтилен.	9 5	} 5	0.1	18°, 760	14	0.4364 0.1870	106 64 } 170	170

Продолжение

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³]	4.5, 5, 5, 4.8, 4.8, 4.7, 4.7, 4.8, 4.8, 4.8, 5, 4.8, 4.8, 5, 4.8, 5, 4.8, 5, 5, 5, 5, 4.8, 4.8, 4.8, 4.8, 4.6, 4.8, 4.6, 4.6, 4.5, 4.1, 3.4, 1.4, 0.8, 0.4, 0.2, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1 . .							
2 Триметилэтилен. Метилгептенон.	6.5 5.5	7 (нач.)	0.2	15°, 750	12	0.2900 0.8024	100 151 } 251	261
Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³]	4, 5.5, 6.75, 6.75, 7, 6.5, 6.5, 6.5, 7, 6.75, 7, 7, 7, 7, 6.75, 7, 6.5, 6.25, 6.5, 6.5, 6.25, 6, 5.75, 5.75, 5.5, 5.75, 5, 5.25, 5, 5, 5, 4.5, 4.25, 4.25, 4.25, 4, 4, 4, 3.75, 3.75, 3.5, 3.5, 3.25, 3, 3, 3, 2.5, 2.25, 1.75, 1.5, 1.25, 1, 0.75, 0.5, 0.1, 0.1 . . .							
3 Окись мезитила. Метилгептенон.	13 5.5	11.5	0.2	15°, 775	13	0.9757 0.7020	232 129 } 361	372
Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³]	8.5, 9.5, 9.5, 9.75, 10.5, 10.5, 11, 10.5, 11, 11, 11, 11.5, 11, 11, 11.5, 11.75, 11.5, 11.75, 11.5, 11.5, 11.5, 12, 11.5, 12, 12, 11.5, 12, 11.5, 11, 12, 10.25, 10, 6, 1.9, 0.7, 0.9, 0.2, 0.1 . . .							

Графически результаты изображены на рис 10 (*1*, *2*, *3*).

Метилгептенон и триметилэтилен, имеющие в чистом состоянии падающие кривые, сохраняют этот характер кривой и в смеси. Что касается смесей с окисью мезитила, то окись мезитила выпрям-

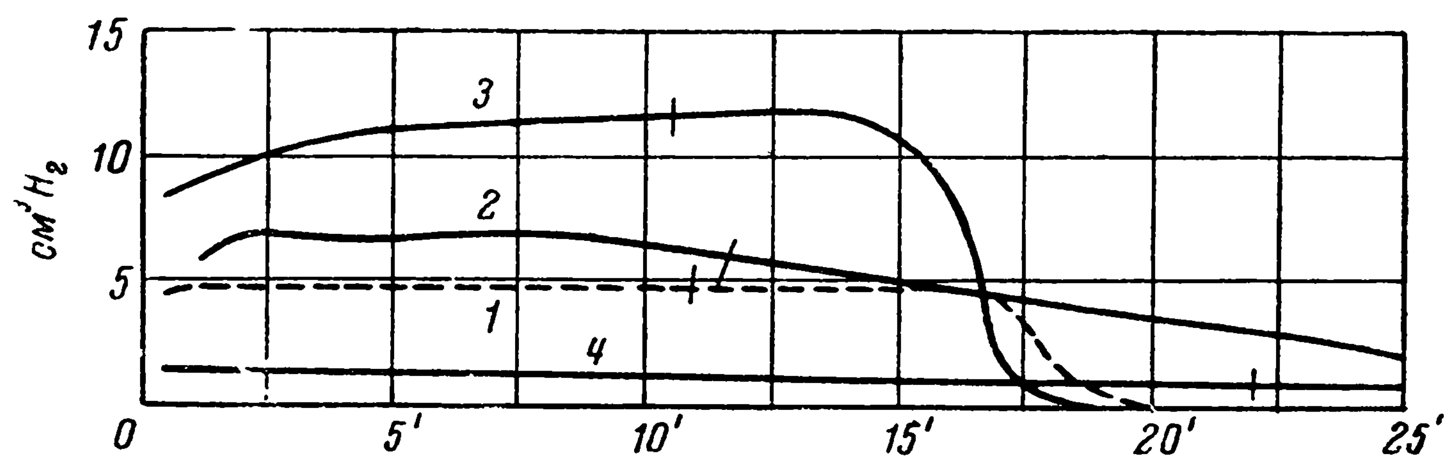


Рис. 10.

ляет кривые гидрогенизации. Несмотря на значительную разницу в скоростях гидрогенизации окиси мезитила (9 см^3 H_2) и триметилэтилена (5 см^3), кривая гидрогенизации совершенно параллельна оси абсцисс на всем своем протяжении. Переломов на кривых нет.

Смеси четырехзамещенных этиленовых производных (IV)

Исследована одна пара.

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см^3) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации (в см^3) в 0.5 минуты: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см^3)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см^3)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см^3]
4 {Тетраметилэтилен. Пулегон.	1 2	} 2 (нач.)	0.2	20°, 705	14	0.2880 0.4910	80 76 } 156	Поглотилось через 50 минут 133; процесс не закончен

Продолжение

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см^3) в 0.5 минуты		Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см^3)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см^3)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см^3]
	индивидуальная	в смеси						

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см^3] . . . . 3.4, 3.2, 3.2, 3.4, 3.2, 3.4, 3.2, 3.2, 3.1, 3.3, 3.2, 3.2, 3, 3, 2.6, 2.8, 2.8, 2.9, 2.6, 2.7, 2.7, 2.4, 2.3, 2.4, 2.4, 2.4, 2.4, 2.3, 2.2, 2.3, 2.2, 1.8, 1.7, 2, 1.7, 1.5, 1.5 . . .

Графическое изображение процесса дано на рис. 10 (кривая *4*) — медленное падение скорости. Перелома нет. Кривая сохраняет характер кривых компонентов.

Из сопоставления результатов, полученных выше для гидрогенизации смесей производных этилена одной степени замещения, мы можем сделать следующий вывод.

1. При гидрогенизации таких смесей обычно сохраняется тип кривых компонентов.

2. Лишь в тех случаях, где одним из компонентов является вещество энергично гидрогенизирующееся, для которого характерна кривая, параллельная оси абсцисс, весьма часто это вещество навязывает другому свою форму кривой.

Это мы видим на смеси триметилэтилена и окиси мезитила (рис. 10, *1*), метилгептенона и окиси мезитила (рис. 10, *3*), метилтретичнобутилэтилена и камфена (рис. 9, *4*).

3. Характернейшей особенностью кривых гидрогенизации смесей этого рода, особенностью, из которой не найдено ни одного исключения, является непрерывность кривой, отсутствие каких-либо переломов. Отсюда следует, что, имея смесь двух веществ, дающих при гидрогенизации непрерывную прямую или непрерывно падающую кривую, с большей степенью вероятия можно заключить, что имеем дело с веществами одной степени замещения этилена.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ СМЕСЕЙ ЭТИЛЕНОВ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ

I + II см

Исследовано четыре пары.

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см^3) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации (в см^3) в 0.5 минуты: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см^3)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см^3)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см^3]
1 Аллиловый спирт.	7	8.5	0.1	22°, 760	10	0.3544	140 } 225	242
Кротоновая кислота.	6.5	1				0.2761	77	

Количество поглощенного H_2 в 0.05 минуты [в см^3] . . . . 8.5, 8, 8.5, 8.5, 8.5, 8, 7, 7, 7, 6.5, 6.6, 5.8, 5.7, 5.6, 5, 4.9, 4.8, 4.7, 4.4, 4.4, 4.6, 4.4, 4.4, 4.4, ‖ 4.2, 4, 4, 3.2, 3, 1.6, 1.2, 0.8,1, 1, 0.8 0.9 0.9, 0.9, 1, 0.9, 1, 0.9, 0.9, 0.9, 1, 1, 1, 1.2, 1, 1, 1, 1, 1.2, 1.2, 1.4, 1.5, 1.6, 1.8, 1.5, 1.8, 1.5, 1.8, 1.8, 1.9, 1.8, 1.9, 1.8, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 1.9, 1.8, 2, 2, 2, 1.8, 1.4, 1.2, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0.1 . . .

2 Стирол.	10	10	0.1	20°, 760	40	0.2660	61 } 125	140
Олеиновая кислота.	7.5	8.5				0.7807	64	

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см^3] . . . . 9.25, 10, 10, 10, 10.5, 10, ‖ 9.5, 9, 9.5, 8.25, 8.5, 8.5, 7.5, 6.25, 4.75, 3, 2, 1.2, 1.2, 1.2, 0.2, 0.1 . . .

3 Эугенол.	9.5	18	0.1	20°, 762	40	0.8952	131 } 221	226
Олеиновая кислота.	7.5	8.5				1.0710	90	

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см^3] . . . . 17, 18, 18.5, 18, 18.5, 17, 16, 12.5, ‖ 11.5, 9.5, 9, 9, 8, 7.5, 7.5, 6, 6, 5.25, 4.5, 3.5, 3, 2, 1.5, 1, 0.5, 0.3, 0.2 . . .

Продолжение

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)		Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
4 {Эугенол. Анетол.	13 10	20.5 11	} 0.2	12°, 740	14	0.8260 1.6029	120 260	} 380	385

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 17, 19, 20.5, 20.5, 20.5, ‖ 18.75, 12.25, 10.75, 11.25, 11.25, 10.75, 11, 11.25, 11, 11.25, 10.5, 11, 10.25, 10.25, 10, 9.75, 9.5, 9.5, 8.75, 8.5, 8.5, 8, 6.75, 6.5, 6.25, 5.75, 5, 4.5, 3.5, 3, 2.5, 1.75, 1, 0.9, 0.6, 0.4, 0.2, 0.1 . . .

В таблице (I + II см), равно как и в последующих таблицах гидрогенизации смесей, конец присоединения первой молекулы водорода и начало второй молекулы разделены знаком ‖.

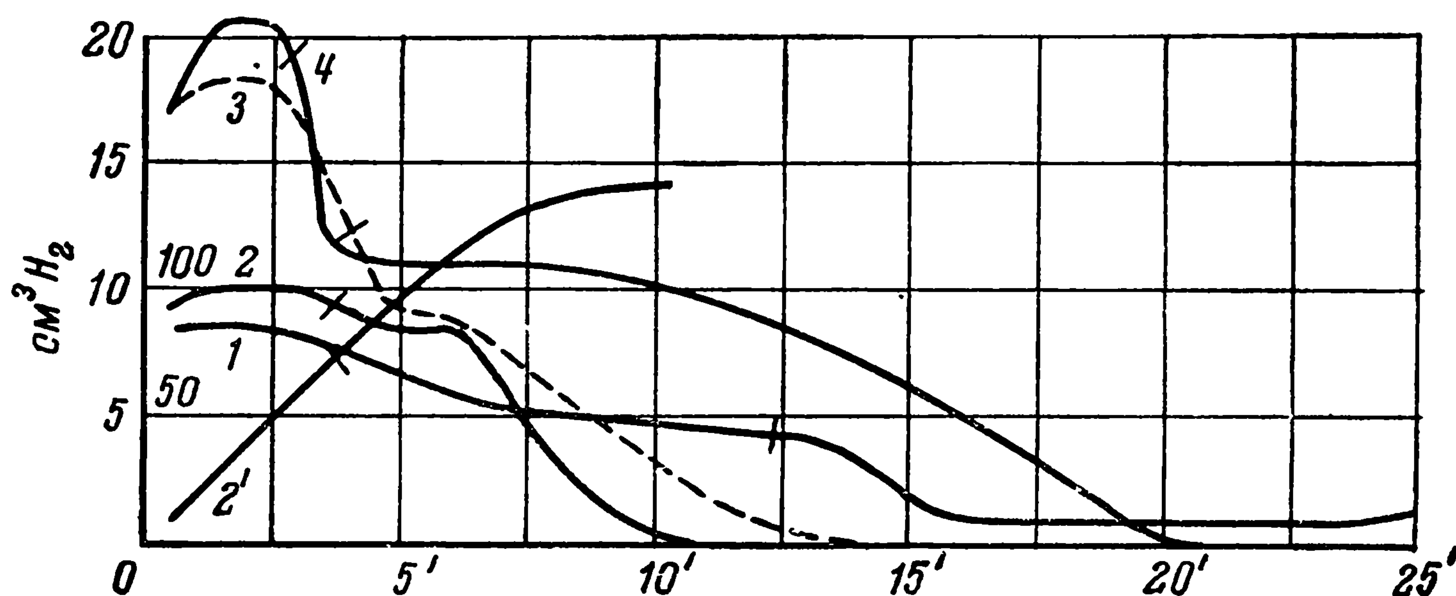


Рис. 11.

Результаты, приведенные выше, графически изображены на рис. 11.

На всех кривых рис. 11 имеют место весьма резко выраженные переломы. Значение кривой *2'* было разъяснено выше [стр. 252]. Для

этой кривой через промежутки времени в 0.5 минуты наносились количества поглощенного водорода, считая от начала процесса. Для этой кривой каждое деление оси ординат отвечает 10 $см^3$ H_2. На это указывают цифры 50 и 100, поставленные правее оси ординат. Эти цифры имеют значение только для кривой *2'*.

I+II нсм

Исследовано шесть пар.

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в $см^3$) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в $см^3$)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в $см^3$)	Действительно поглощенное количество H_2 [в $см^3$]
1 Аллиловый спирт.	11	17.5	0.2	20°, 750	14	0.3302	138 } 240	250
Нсм дифенилэтилен.	4	1				0.7467	102	

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в $см^3$] . . . . 17, 17.5, 18, 17.5, 18, 17.5, 18, 10.5, 2.1, 1.4, 1, ‖ 1, 1, 1, 0.9, 0.9, 0.9, 0.8, 0.8, 0.7, 0.8, 0.7, 0.8 . . .

Для завершения реакции потребовалось еще 60 отсчетов.

2 Эугенол.	13	23	0.2	19°, 755	14	0.8997	130.5 } 172.5	180
Нсм дифенилэтилен.	4	1.5				0.3125	42	

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в $см^3$] . . . . 15.5, 23, 23, 23, 22.5, 18, 5, 4.5, ‖ 2.5, 2.6, 2.6, 2.2, 2, 1.8, 1.6, 1.6, 1.6, 1.6, 1.4, 1.4, 1.4, 1.4, 1.3, 1.2, 1,1, 1, 0.8, 0.9, 0.7, 0.9, 1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.7, 0.6, 0.6 . . .

3 Эугенол.	13	12.5	0.2	19°, 765	14	0.9992	145.5 } 240	243
Итаконовая кислота.	4	5.5				0.5125	94.5	

Продолжение

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³]	9, 11.5, 11.5, 12, 12, 12, 12.5, 12.5, 12.5, 12.5, 12, 10.5, ‖ 6.5, 6, 5.5, 6, 5.5, 5.5, 5.3, 5.1, 5, 5.1, 4.8, 4.7, 4.8, 4.8, 4.6, 4, 3.8, 3.6, 3.4, 3, 2.5, 2, 1.5, 1, 0.6, 0.9, 0.2, 0.2, 0.2, 0.1, 0.1. . .							
4 Аллиловый спирт.	11	9.5	0.2	15°, 760	13	0.3923	160 } 465	454
Метилтретичнобутилэтилен.	15	2				1.2778	305	
Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³]	8, 9, 9.5, 10, 9.5, 9, 9.5, 9.5, 9.5, 9, 9, 9, 9, 8.5, 8.5, 8.5, 7, 5.5, ‖ 2.8, 2.5, 2, 1.8, 2, 2, 1.8, 1.8, 2, 1.8, 2, 1.8, 2, 1.8, 2.2, 2, 2.2, 2.3, 2.3, 2.2, 2.3, 2.2, 2.3, 2.5, 2.3, 3, 2.8, 2.8, 3, 3, 3.2, 3.3, 3.8, 3.3, 3.8, 3.8, 3.5, 4, 4.2, 4.3, 4.5, 4.5, 4.5, 4.8, 4.8, 4.3, 4.5, 5, 5, 4.8, 4.5, 4.7, 4.5, 4.5, 4.5, 4.7, 4.3, 4, 4, 4, 4, 4, 3.8, 3.5, 3.6, 3.3, 3.5, 3.7, 3.2, 2.7, 2.5, 2.5, 3, 2.5, 2.5, 2.2, 2.5, 2.2, 1.8, 2, 2, 1.7, 1.5, 1.7, 1.5, 1.5, 1.5, 1.5, 1.3, 1.2, 1.5, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 0.7, 0.2, 0.1 . . .							
5 Эугенол.	13	12	0.2	13°, 760	13	1.6758	243 } 354	350
Метилтретичнобутилэтилен.	15	5.5				0.4621	111	
Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³]	10, 11, 11.3, 12.5, 12, 12, 12, 12, 12, 12, 12, 12.5, 12, 12, 12, 12, 12, 11.5, 10.5, 9, 6.8, ‖ 6, 5, 8, 5.5, 5.25, 5.5, 5.25, 3.25, 5.25, 5, 4.8, 3.8, 4, 3.5, 4, 3.5, 2.5, 2, 2, 2, 1.1, 1.3, 1.3, 1.2, 1, 0.5, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1, 0.1 . . .							

Продолжение

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
6 {Аллиловый спирт.	10	10	} 0.15	19°, 760	14	0.3147	130 } 318	314
Камфен.	8	3				1.0720	188	

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 10.5, 10, 10, 10.5, 9.8, 9.8, 9.7, 9.5, 9.5, 9.5, 9.2, 8.8, 8.5, 6‖3.5, 3, 2.7, 2.8, 2.8, 2.8, 3, 3, 3, 3.2, 3.4, 3.3, 3.3, 3.6, 3.6, 3.8, 3.8, 4.2, 4.2, 4.4, 4.5, 4.8, 4.6, 4.8, 4.9, 5, 4.9, 4.8, 4.9, 5, 4.6, 4.4, 4.4, 4.3, 4.2, 3.8, 3.5, 3.3, 3.1, 3, 2.5, 2.4, 2.1, 2, 2.1, 1.7, 1.7, 1.5, 1.3, 1.1, 1.1, 0.9, 0.9, 0.8, 0.6, 0.5, 0.6, 0.4, 0.4, 0.3, 0.3, 0.2, 0.2, 0.1, 0.1 . . .

Результаты представлены на рис. 12.

Из шести изученных пар графически представлены лишь четыре, из остальных двух ненанесенных кривая *2* очень близка

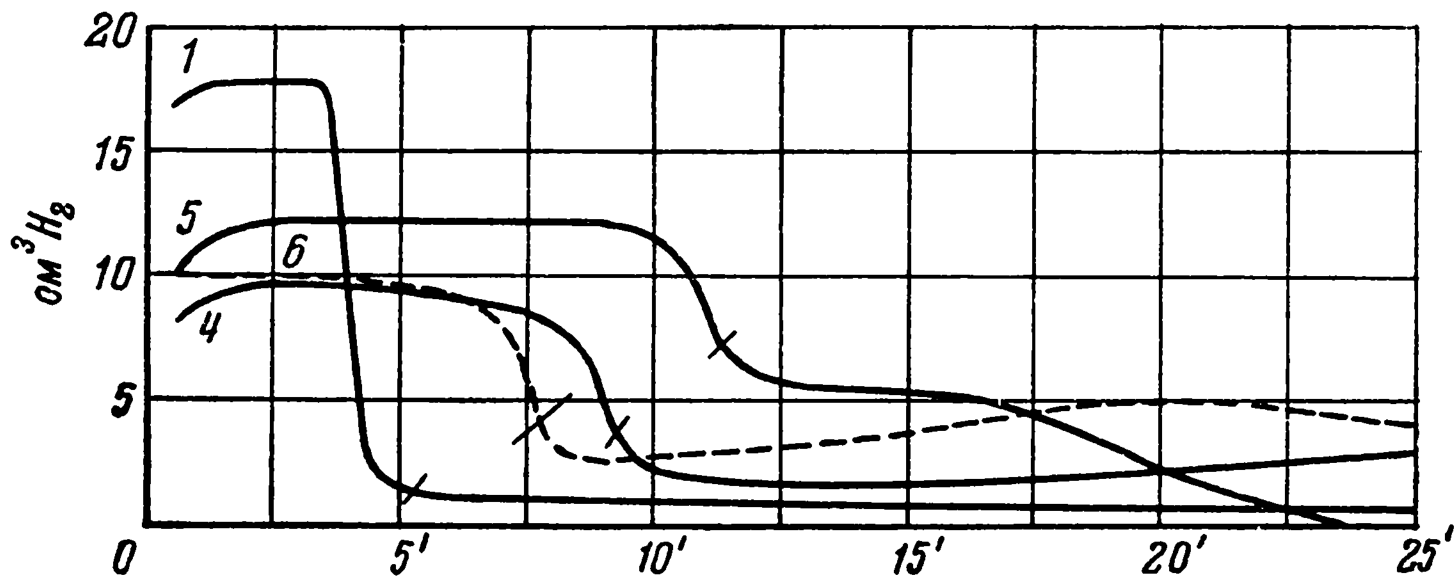


Рис. 12.

к кривой *1*, а кривая *3* еще ближе к — *5*. Все кривые имеют резко выраженные переломы. На нижних горизонтальных участках кри-

вых *4* и *6* видны ясно выраженные растянутые бугры. Значение их то же, что и на рис. 7.

I + III

Исследовано четыре пары.

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
1 Изопропилэтилен. Триметилэтилен.	9.5 6.5	11.5 6.75	0.2	13.5°, 760	15	0.3768 0.4380	126 177 } 273	268

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 11, 10.5, 10.5, 11, 11.3, 11.3, 11.5, 11.5, 11.5, 11.5, 10.8, ‖ 9.5, 9.8, 7.7, 7.7, 6.8, 6.8, 6.8, 6.5, 6, 5, 5, 5.5, 5.3, 3.5, 4.8, 4.5, 4.5, 4, 3.5, 3, 3, 2.7, 2.3, 2, 1.8, 1.5, 1.2, 1, 1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0.2, 0.1...

2 Аллиловый спирт. Окись мезитила.	7 9	10 2	0.1	23°, 755	15	0.2710 0.2205	114 54 } 168	173

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 7.5, 9.5, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 6.7, ‖ 3.4, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2.5, 2.7, 3, 3.2, 3.4, 3.6, 3.5, 3.3, 3, 2.8, 2.4, 2.2, 2, 2.2, 1.5, 1.2, 0.8, 0.6, 0.6, 0.5, 0.2, 0.2, 0.1, 0.1, 0.1...

3 Эугенол. Окись мезитила.	13 13	21 10	0.2	15°, 760	13	1.6165 0.6690	233 161 } 394	394

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 14.5, 18.5, 19, 19.5, 20, 21, 21, 21, 20, 18, 13, ‖ 11.5, 11, 10, 10.5, 10, 10, 9.5, 9.3, 8.5, 8.2, 7.7, 7.2, 6, 5.8, 5.2, 4.5, 4, 3.5, 3, 2.7, 2.2, 1.7, 1.2, 1, 0.9, 0.7, 0.5, 0.4, 0.2, 0.1...

Продолжение

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
4 {Изопропилэтилен.	9.5	15.25	} 0.2	14°, 775	13	0.5510	182 } 406	409
Метилгептенон.	5.5	9				1.2205	224	

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 8.5, 12.5, 13, 14, 14.5, 15, 15, 15, 15, 15.5, 14.5, 14, 10.5, ‖ 9.8, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 8.5, 8.5, 8.5, 8.5, 8.5, 8.5, 8, 8.5, 8, 8, 8, 7.8, 8, 7.5, 7, 7, 7, 6.5, 6, 5.5, 4.5, 3, 2, 0.6, 0.2, 0.2, 0.2, 0.1. . .

Результаты графически изображены на рис. 13.

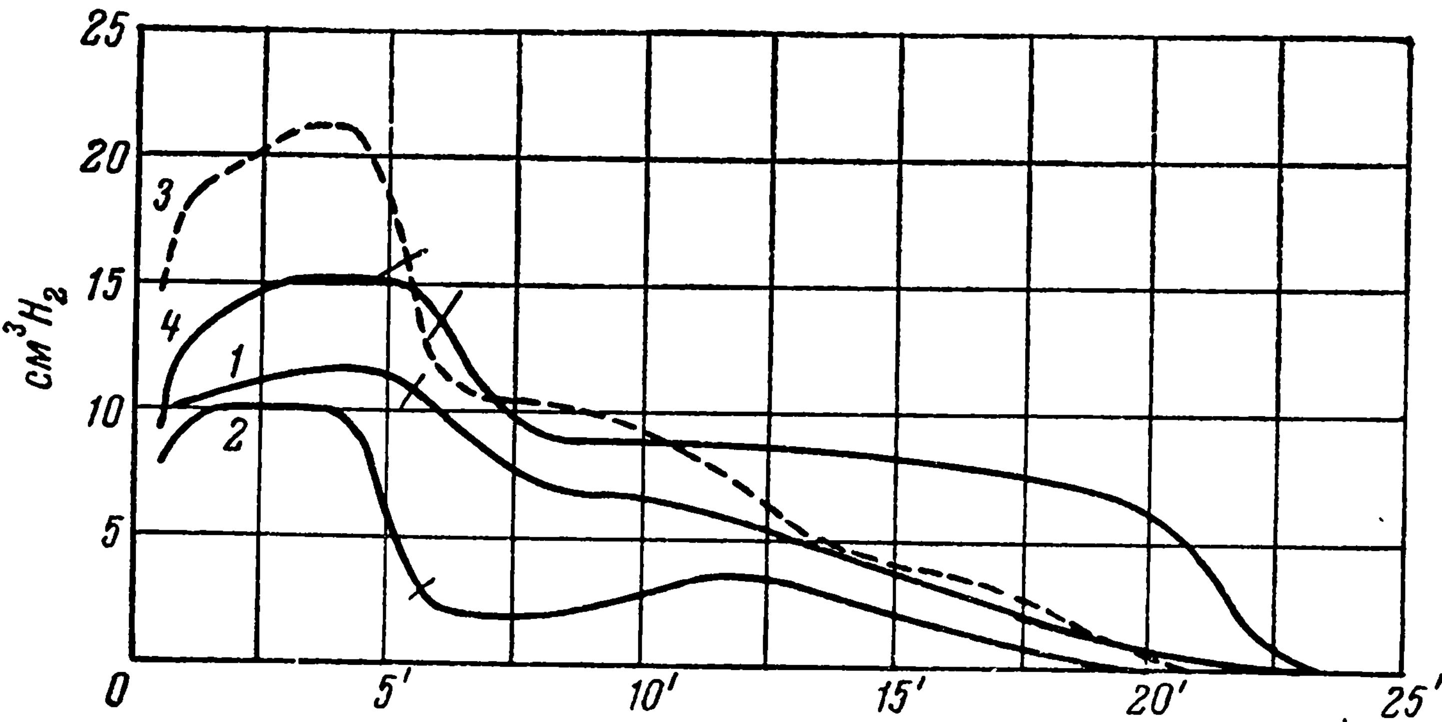


Рис. 13.

Все кривые имеют резко выраженные переломы.

I + IV

Исследовано две пары.

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см^3) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации (в см^3) в 0.5 минуты: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см^3)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см^3)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см^3]
1 { Аллиловый спирт. Тетраметилэтилен.	11 1	9 0.5	} 0.2	19°, 755	10	0.3336 0.2300	190 70 } 260	

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см^3] . . . . 8.5, 8.5, 9, 8.8, 9, 8.8, 8.8, 8.8, 8.8, 8.8, 8.6, 8.6, 8.6, 8.4, 8, 3.3, ‖ 0.8, 0.6, 0.6, 0.5, 0.4, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 0.2, 0.1, 0.2, 0.1, 0.1, 0.2, 0.2; опыт не доведен до конца.

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см^3) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации (в см^3) в 0.5 минуты: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см^3)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см^3)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см^3]
2 { Эугенол. Тетраметилэтилен.	13 1	11.5 1	} 0.2	15°, 740	12	1.5480 0.5590	220 163 }	383

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см^3] . . . . 11, 12, 11.5, 11.5, 11.5, 11.5, 11.5, 11.5, 11.25, 10.5, 10, 10.2, 9.5, 9, 8.5, 8.5, 7.7, 7.2, 7, 7, 6, 5.5, 3.8, 2.5, 1.5, 1.5, ‖ 1.2, 1.2, 1.1, 1, 1.1, 1, 1.2, 1.2, 1.1, 1.1, 1.1; далее в течение 25 минут скорость остается той же.

Результаты представлены графически на рис. 14.

Рассмотрение приведенных выше таблиц и чертежей, относящихся к гидрогенизации смесей, где одним из компонентов

является однозамещенный этилен, приводит к следующим выводам.

Кривые всегда имеют резко выраженный перелом и два более или менее горизонтальных участка. Однозамещенные этилены всегда гидрогенизируются в первую очередь. Отвечающий им участок кривой почти всегда параллелен оси абсцисс. Разница в скоростях гидрогенизации компонентов смеси значительна даже в тех случаях, когда компоненты в отдельности гидрогенизируются с близкими или даже одинаковыми скоростями. Так, напр., эугенол и метилтретичнобутилэтилен, аллиловый спирт и камфен, эугенол

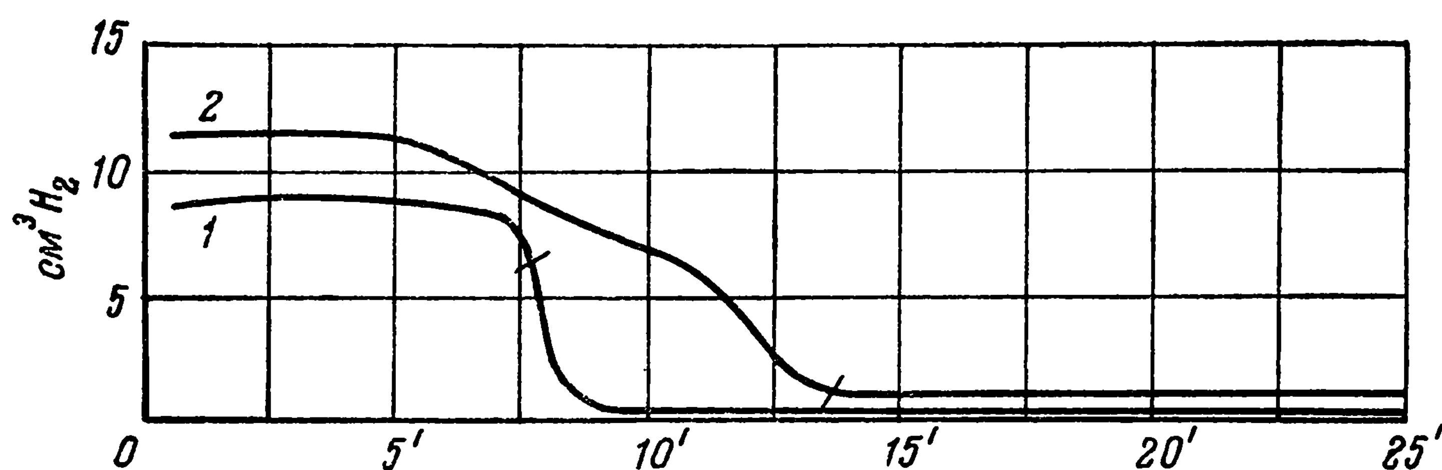


Рис. 14.

и окись мезитила имеют попарно почти равные индивидуальные скорости.

В смесях разница достигает очень большой величины. Чаще всего это осуществляется так, что один из компонентов сохраняет присущую ему в чистом состоянии скорость или изменяет ее незначительно, в то время как другой компонент увеличивает или уменьшает свою скорость иногда во много раз. Смеси однозамещенных этиленов с другими ступенями замещения обнаруживают тенденцию удержать разность скоростей на некотором уровне. В среднем для этих смесей разность близка к 10 $см^3$ поглощаемого водорода в 0.5 минуты.

Из изложенного ясно, что путем гидрогенизации смесей легко отличить однозамещенные производные этилена от всех других этиленов.

II см + II нсм

Исследовано пять пар.

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
1 Олеиновая кислота. Итаконовая кислота.	10 4	6.5 4	} 0.2	19°, 765	50	1.5170 0.5342	130 99 } 229	240

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 6, 6.3, 6.2, 6.5, 6.3, 6.5, 6.4, 6.4, 6.6, 6.5, 6.5, 6.3, 6.5, 6.4, 6.3, 6.1, 6, 5.8, 5.5, 5.7, 5.5, ‖ 5.5, 4.8, 5.4, 5, 4.4, 4.4, 4.2, 4.2, 4, 4, 4, 3.8, 3.6, 3.4, 3.2, 3.2. 3, 2.8, 2.8, 2.4, 2.4, 2.3, 2.2, 2.1, 1.8, 1.6, 1.6, 1.4, 1.4, 1.2, 1, 1, 1, 0.8, 0.7, 0.7, 0.6, 0.5, 0.5, 0.5, 0.3, 0.2, 0.3, 0.2, 0.2, 0.2, 0.1, 0.1, 0.1 . . .

2 Кротоновая кислота. Итаконовая кислота.	12 6	10 7.5	} 0.3	13°, 760	13	0.5483 1.2650	149 229 } 378	382

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 8.2, 9.5, 9.8, 10, 9.8, 9.8, 9.8, 9.8, 10, 9.8, 10, 9.8, 9.5, 9.3, 9.2, ‖ 9.5, 9.2, 9, 8.8, 8.7, 8.5, 8.3, 7.6, 7.7, 7.7, 7.7, 7.6, 7.2, 7, 6.8, 7, 6.8, 6.7, 6.5, 6.5, 6.25, 6, 6.2, 5.8, 5.7, 6, 5.7, 5.5, 5.5, 5.3, 5.2, 5, 4.7, 4.2, 4.2, 0.6, 0.2, 0.1, 0.1 . . .

3 Анетол. Метилтретичнобутилэтилен.	10 15	14.25 11.5	} 0.2	17°, 760	11	0.7930 1.0530	127 254 } 381	369

Продолжение

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³]	12, 13.5, 13.8, 14.2, 14.2, 14, 14.2, 14, ‖ 13.5, 13.2, 13, 13, 12, 11.7, 11.3, 11.5, 11.5, 11.2, 11, 10.5, 10.5, 10.5, 10, 9.7, 9.5, 9, 9.2, 9.2, 8.5, 8, 6.8, 5.8, 2.5, 1.5, 1.2, 1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.4, 0.5, 0.2, 0.1 . . .							
4 { Кротоновая кислота. Метилтретичнобутилэтилен.	11.5 18.5	16.5 17.25	} 0.35	14°, 750	13	0.8685 0.5330	241 130 } 371	365
Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³]	15, 16.5, 16.5, 17.25, 17, 17.5, 17.5, 17.5, ‖ 17.25, 17.25, 17, 16.5, 16.5, 16.5, 17, 16.5, 15.75, 15.75, 15, 14.5, 9.5, 2, 1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0.1 . . .							
5 { Коричный спирт. Метилтретичнобутилэтилен.	8 18	6.5 7.25	} 0.3	16°, 760	13	0.9198 0.3142	163 76 } 239	242
Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³]	5, 6, 6.25, 6.5, 6.75, 7, 7.25, 7.25, 7, 7.25, 7.25, 7.25, 7, ‖ 6.75, 6.5, 6.5, 6.5, 6.5, 6.5, 6.5, 6.5, 6.7, 6.25, 6, 6, 5.75, 5.25, 5.75, 5.75, 5, 5.25, 2.25, 4.75, 4.5, 4.5. 4.5, 5, 5.5, 5, 4, 2.25, 1.5, 1, 0.6, 0.4, 0.2, 0.1 . . .							

Графическое изображение [результатов] дано на рис. 15.

Из таблицы и рис. 15 видно, что для смесей II см + II нсм разности скоростей невелики. В среднем они достигают 1—2 см^3 H_2 в 0.5 минуты. Чтобы эту разницу увеличить, необходимо брать больше платиновой черни. Так, напр., смесь кротоновой кислоты с метилтретичнобутилэтиленом (*4*) при гидрогенизации с 0.1, 0.2 и 0.35 г платиновой черни дает соответственные разности в скоростях: 0.5, 0.75 и 1 см^3 H_2, поглощенного в 0.5 минуты.

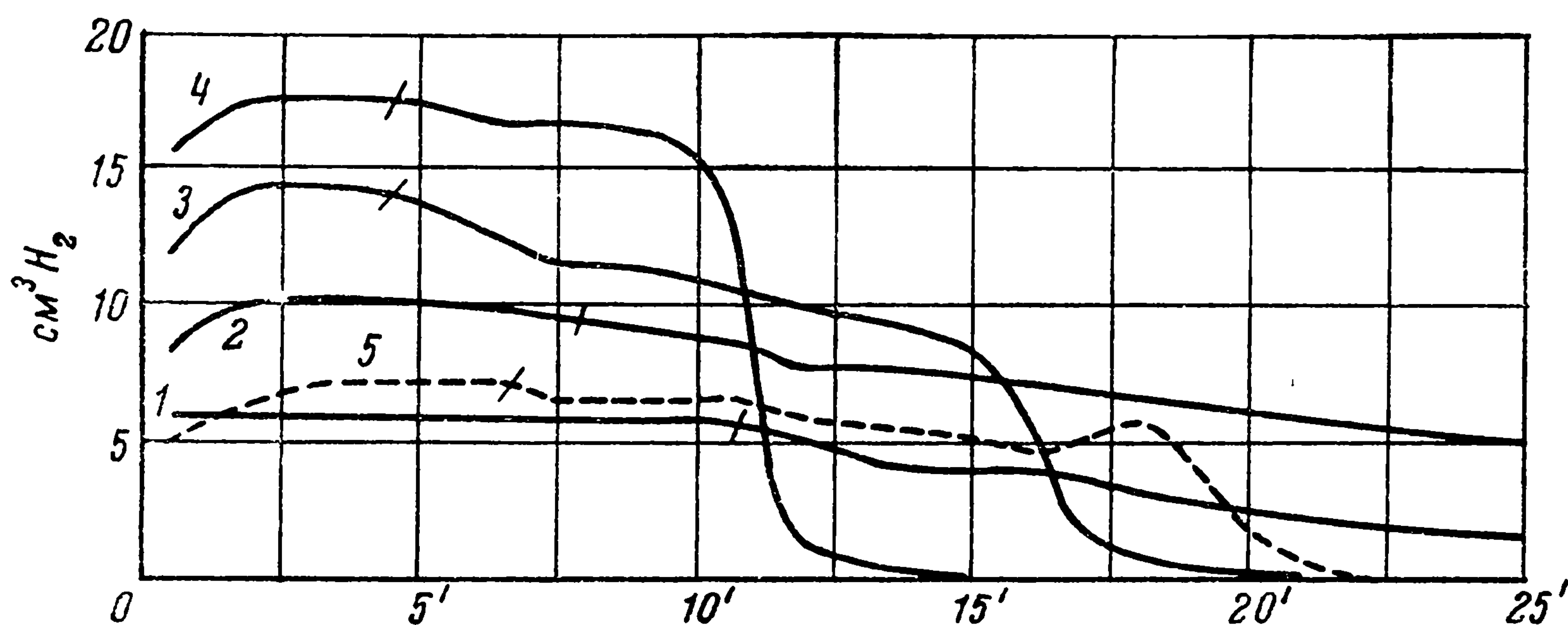


Рис. 15.

Эта разница невелика даже в том случае, когда компоненты в отдельности имеют значительную разницу в скоростях.

Для приведенной выше пары, напр., при 0.35 г платины разность скоростей при гидрогенизации компонентов в отдельности составляет 7.0 см^3 H_2 в 0.5 минуты, тогда как в смеси она только 0.75 см^3. Что касается последовательности, в которой происходит гидрогенизация, то определенной правильности не замечено.

Иногда впереди гидрогенизируется II см, иногда II нсм. Горб в конце кривой *5* вызван присутствием в смеси спирта (коричного).

Для решения вопроса о том, какой из компонентов идет впереди, каждый из приведенных выше пяти случаев проделан не менее двух раз, причем в повторных опытах относительные количества компонентов смеси менялись.

II см + III

Исследовано четыре пары.

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
1 Кротоновая кислота.	8.5	9.5	0.2	14°, 760	13	1.9158	250 } 374	380
Окись мезитила.	13	8.5				0.5198	124	

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 7.5, 8.5, 8.5, 9, 9, 9.3, 9.5, 9.5, 9.5, 9.5, 9.5, 9.5, 9.5, 9.5, 10, 9.5, 9.5, 9.7, 9.7, 9.5, 9.5, 9.5, 9, 9.5, 9.5, || 9.25, 9, 9, 8.75, 9, 8.75, 8.5, 8.75, 8.5, 8.5, 8.5, 8.5, 8, 7.75, 7.5, 7.5, 1.3, 0.5, 0.3, 0.2 0.1 . . .

2 Коричный спирт.	7	7.25	0.3	15°, 750	13	0.1555	81 } 269	271
Триметилэтилен.	8	5.25				0.5475	188	

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 6.3, 6.5, 6.5, 7, 7, 7.5, 7, 7.5, 7.3, 7.3, 7.5, || 7, 7.2, 6.8, 6.5, 6.5, 6.3, 6.5, 6.2, 6.7, 7.5, 8.3, 9.2, 9, 9, 8.7, 8, 7.7, 7.2, 6.7, 6.7, 6.2, 5.2, 5, 4.5, 3.5, 3, 2.5, 2, 1.5, 1, 1, 0.6, 0.4, 0.2, 0.1 . . .

3 Анетол.	12	7.5	0.3	14°, 750	12	1.5129	246 } 402	408
Окись мезитила.	15	10.25				0.6404	155.5	

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 10, 10, 10, 10, 10, 10.3, 10.2, 10.3, 10.2, 10.3, 10.2, 10.3, 10.2, 10.3, 10.2, || 10.2, 10, 9.5, 9.5, 10, 9.5, 9.5, 9.5, 9.5, 9.5, 9, 9, 9.2, 9, 9, 8.8, 8.7, 8.5, 8.2, 8, 7.8, 7.4, 7.5, 7.5, 7.2, 6.7, 6, 5, 3, 1.6, 0.7, 0.4, 0.2, 0.1 . . .

Продолжение

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)		Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
4 {Анетол.	10	8.5	0.2	13°, 760	13	0.8055	128	317	310
{Метилгептенон.	6	8				1.0164	189		

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 6, 7.5, 8, 8.5, 8.5, 8.5, 8.5, 8.5, 8.5, 8.5, 8.5, 8.5 8.75, 8.75, ||8.5, 8.25, 8, 8, 8, 8.25, 7.75, 7.75, 7.5, 7.5, 7, 7.25, 7.25, 6.8, 6.7, 6.5, 6.3, 6.2, 6.2, 6, 5.8, 5.7, 5, 4, 3.3, 2.3, 1, 0.8, 0.6, 0.3, 0.2, 0.1 . . .

Приведенные выше данные графически представлены на рис. 16. Как и для предыдущего случая, имеем малые разницы скоростей гидрогенизации. Впереди гидрогенизируется II см. Исключе-

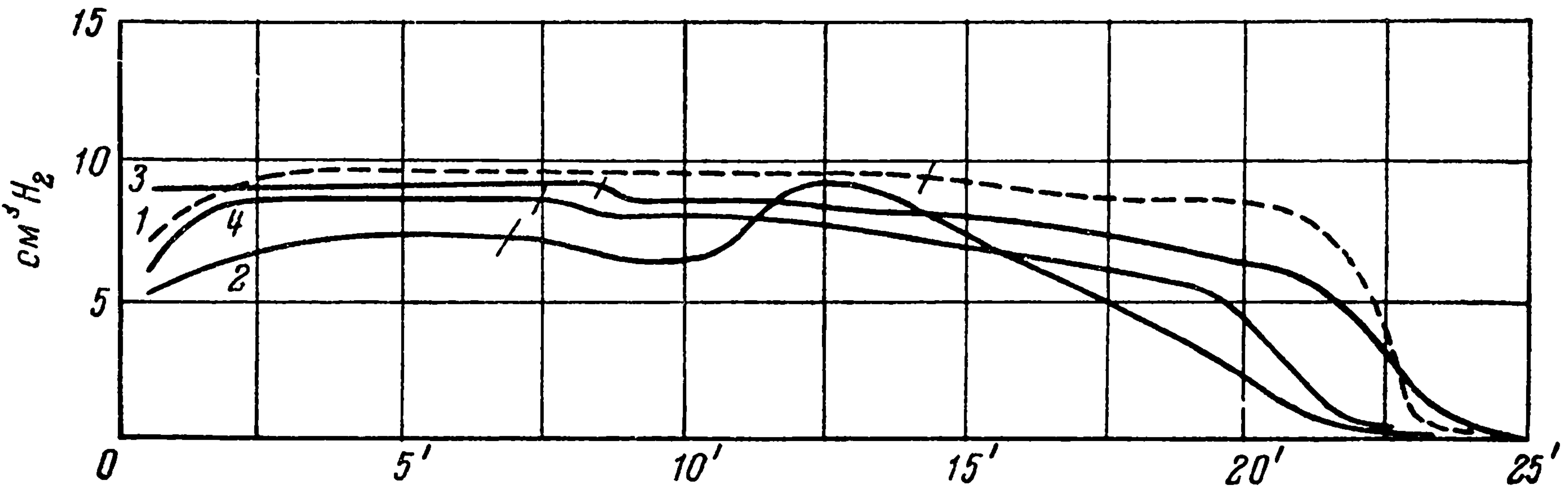


Рис. 16.

ние представляет окись мезитила, которая в одном случае идет впереди (пара *3*). Горб на кривой *2* обязан своим происхождением наличию в смеси коричного спирта.

II см + IV

Исследовано две пары.

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: индивидуальная	в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
1 {Кротоновая кислота.	7.5	11	} 0.2	19°, 750	14	0.4354	121 } 192	170
Триметилэтилен.	1					0.2506	71	

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 11, 11.5, 12, 12, 12.5, 12, 12, 12, 12, 11, ‖ 9.5, 8.1, 7, 6, 5.5, 4.5, 3.7, 3.3, 2.7, 2.2, 1.8, 1.6, 1.2, 1, 1, 0.5, 0.5, 0.3, 0.2, 0.3, 0.2, 0.1, 0.2, 0.1, 0.2 . . . по причине большой медленности процесс не доведен до конца.

Состав смеси и номера [кривых]	индивидуальная	в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
2 {Коричный спирт.	5.5	3.25	} 0.2	14°, 750	13	0.5862	104 } 193	
Тетраметилэтилен.	1	0.5				0.2955	89	

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 3.5, 4, 4.3, 5.5, 5.5, 6.25, 6.5, 6.5, 6.5, 6.25, 6.25, 6.25, 6, 5.5, 5.5, 4.75, 4.25, 3.5, 3, 2.25, 1.25, ‖ 0.5, 0.5, 0.5, 0.7, 0.8, 0.8, 0.7, 0.7, 0.6, 0.6, 0.6, 0.6, 0.6, 0.7, 0.6, 0.6 . . . процесс продолжается с той же скоростью почти до конца.

Результаты изображены на рис. 17 (кривые *1* и *2*). Для кривой *2* по ординате отложены количества поглощенного водорода

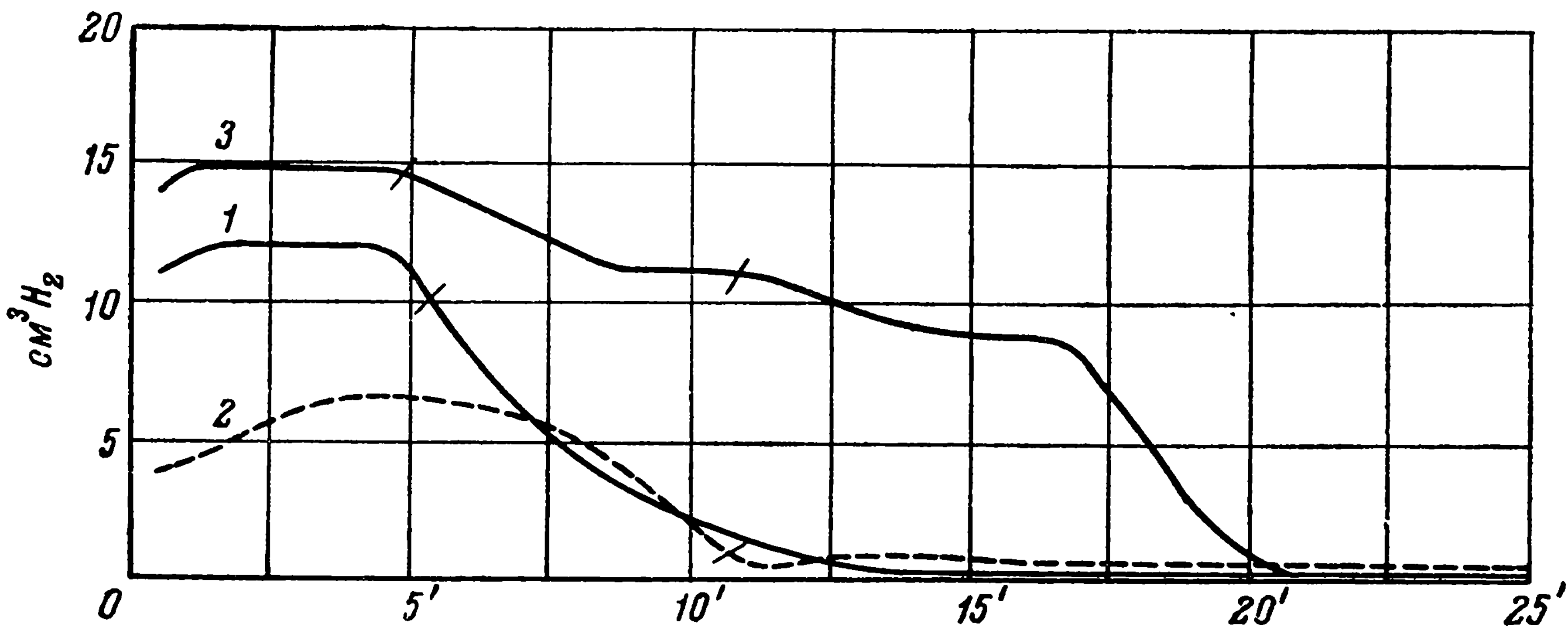


Рис. 17.

в одну минуту. На этой кривой также заметен горб в начале нижнего горизонтального участка.

II нсм + III

Исследовано шесть пар.

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в $см^3$) в 0.5 минуты		Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в $см^3$)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в $см^3$)	Действительно поглощенное количество H_2 [в $см^3$]
	индивидуальная	в смеси						
1 {Нсм дифенилэтилен.	5	2	} 0.2	19°, 760	14	0.5111	71 } 185	189
Окись мезитила.	13	9.5				0.4680	114	

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в $см^3$] . . . . 10, 9, 10, 10, 9.5, 9.5, 9.5, 9.5, 8.5, 8, 7.7, 7.5, 6.5, 6, || 5.5, 4.5, 4, 4, 3, 3, 2.5, 7.4, 2.4, 2.2, 2.2, 2, 2, 2, 1.8, 1.7, 1.7, 1.4, 1.4, 1.4, 1.2, 1.4, 1.2, 1.2, 1.2, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 0.8, 0.6, 0.5, 0.5, 0.5, 0.5, 0.3, 0.3, 0.3, 0.3, 0.2, 0.2, 0.1, 0.1 . . .

Продолжение

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: индивидуальная	в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)		Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
2 { Метилтретичнобутилэтилен.	15	12.5	0.2	14°, 750	13	0.6066	177	387	384
Окись мезитила.	13	13.5				0.9846	210		

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 9.5, 12, 12.5, 13, 13.5, 13, 13.5, 13.5, 13, 13.5, 13.5, 13.5, 13.5, 13.5, 13, 13.5, 13, 13.5, ‖ 13, 12.5, 12.5, 12.5, 12.5, 12, 11.5, 11, 11, 9.5, 9, 6, 3.5, 2.25, 1, 0.75, 0.5, 0.5, 0.4, 0.4, 0.4, 0.3, 0.3, 0.2, 0.1 . . .

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: индивидуальная	в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)		Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
3 { Несим метилфенилэтилен.[1]	11	7.5	0.3	13°, 765	12	0.7978	102	342	345.5
Метилгептенон.	7.25	5				1.2977	240		

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 6, 7.5, 7.5, 7.5, 7.5, 7.7, 7.7, 7.5, 7.5, 7.5, 7.5, 7.5, 7.5, 7.5, 7.5, 7.5, ‖ 6.5, 6.5, 6.5, 6.5, 6.5, 6.5, 6.3, 6.5, 6.2, 5.7, 5.7, 5.7, 5.7, 5.7, 5.5, 5.7, 5.5, 4.8, 5, 5, 5, 5.2, 5, 5, 5, 5, 4.7, 4.7, 4.7, 4.7, 4.7, 4.5, 4.7, 4.5, 4.7, 4.3, 4, 4.2, 4.2, 4.2, 4, 4.2, 4.2, 3.8, 4, 3.7, 3.7, 3.5, 3.5, 3.2, 2.5, 1.5, 0.3, 0.2, 0.1 . . .

[1] Считая, что в этом углеводороде гидрогенизируется только 65%, водорода требуется 102 см³.

Продолжение

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)		Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
4 Камфен.	10	10.5	0.2	13°, 750	15	0.6820	135	323	319
Окись мезитила.	13	9.75				0.7743	188		

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 6, 9.5, 9.7, 10, 10.5, 10.5, 10.5, 10.5, 10.5, 10.5, 10.3, 10.3, 9.8, || 9.7, 9.7, 9.5, 9, 9.2, 9, 8.7, 8.7, 7.8, 8, 7.7, 7.7, 7.5, 7.2, 7, 7.2, 6.8, 6.7, 6.5, 6.5, 6.2, 5.5, 4.7, 3, 2, 0.7, 0.4, 0.4, 0.2, 0.1 . . .

5 Метилтретичнобутилэтилен.	15	9	0.2	14°, 760	13	0.8650	206	374	373
Триметилэтилен.	6.5	8				0.5000	168		

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 8, 8.5, 9, 9, 9.2, 9, 9, 9, 9, 9.2, 9.2, 9, 8.5, 8.7, 8.7, 8.2, 8.5, 8.2, 8, 8, 8, 8.2, 7.5, 7.5, || 7, 7.3, 7.2, 6.7, 7, 6.5, 6.2, 6, 6.2, 6, 6, 6.2, 5, 5, 4.5, 4.7, 4.7, 4.5, 4.2, 4, 4, 3.7, 3.5, 3.5, 3.2, 3, 2.8, 2.7, 2.3, 2.2, 2, 2, 1.8, 1.2, 1.2, 1, 0.8, 0.7, 0.5, 0.4, 0.4, 0.2, 0.2, 0.1 . . .

6 Камфен.	10	11	0.2	14°, 750	13	0.7487	131	306	300
Триметилэтилен.	6.5	10.25				0.5814	175		

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 4.3, 9.5, 9.3, 10.3, 10.7, 10.5, 10.7, 11, 10.7, 10.7, 10.7, 10, 10.5, || 10.2, 10.2, 10, 9.3, 9.3, 8.3, 8.3, 7.7, 7.3, 7, 6.7, 6, 5.7, 5, 5.2, 4.5, 4.5, 4, 4, 3.7, 3, 3.2, 3.2, 2.2, 2.2, 1.7, 1.5, 1.2, 0.7, 1, 1, 1, 1, 0.5, 0.3, 0.2, 0.1 . . .

Графическое изображение вышеизложенного дано на рис. 18. Картина, которую мы имеем на рис. 18, напоминает смеси II см + III (рис. 16). И здесь разницы в скоростях компонентов смесей незначительны. Двузамещенные симметричные гидрогенизируются в пер-

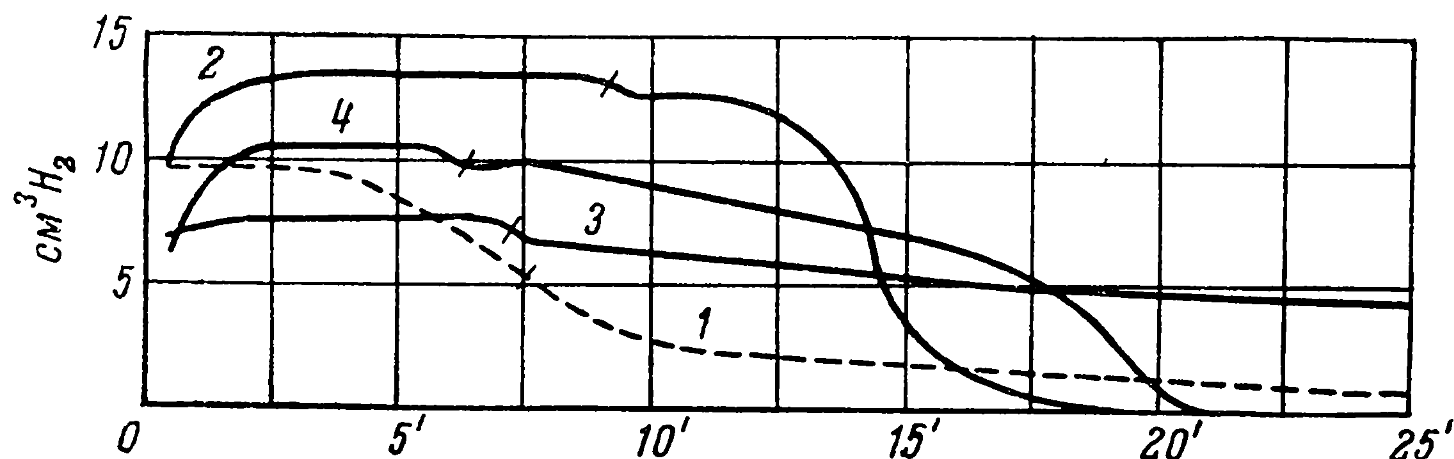


Рис. 18.

вую очередь. Исключение представляют те пары, где одним из компонентов является окись мезитила; она обыкновенно идет впереди (кривые *1*, *2*). Однако камфен, имеющий большую индивидуальную скорость, сохраняет первое место.

На рис. 18 не приведены кривые для пар *5* и *6*; эти кривые носят тот же характер, что и кривые *4* и *3*, с которыми они почти совпадают.

II нсм + IV

Исследовано две пары.

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты		Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)		Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
	индивидуальная	в смеси							
1 {Итаконовая кислота.	4	4	0.2	17°, 760	14	0.4632	85	178	170
{Тетраметилэтилен.	1	25				0.3270	93		

Продолжение

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: индивидуальная	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты: в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³]	Поглощалось H_2 в 1 минуту: 8, 8.2, 8.2, 8.4, 8.6, 8.6, 8.2, 7.8, 7.4, 6.5, ‖ 6.4, 5.8, 5.4, 5.8, 6.8, 6.6, 6.4, 6.2, 5, 4.2, 2.8, 3, 2.8, 2.5, 1.9, 1.4, 1, 0.9, 0.8, 0.6, 0.3, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.1 . . . весьма медленное присоединение к концу.							
2 { Метилтретичнобутилэтилен.	15	14	} 0.2	15°, 755	13	0.8456	204 } 320	315
Тетраметилэтилен.	1	2				0.4103	116	
Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³]	10, 13, 14, 14, 13.8, 13.8, 14, 13.8, 13.8, 13.8, 13.3, 13.5, 12.5, 10.2, 7, 4, 3.5, 2, ‖ 2.25, 2, 2, 1.7, 1.5, 1.5, 2, 1.5, 1.5, 1.5, 1.3, 1.5, 1.3, 1.5, 1.3, 1.5, 1.3, 1.5, 1.2, 1.2 и т. д. с большим постоянством							

Результаты графически изображены на рис. 19.

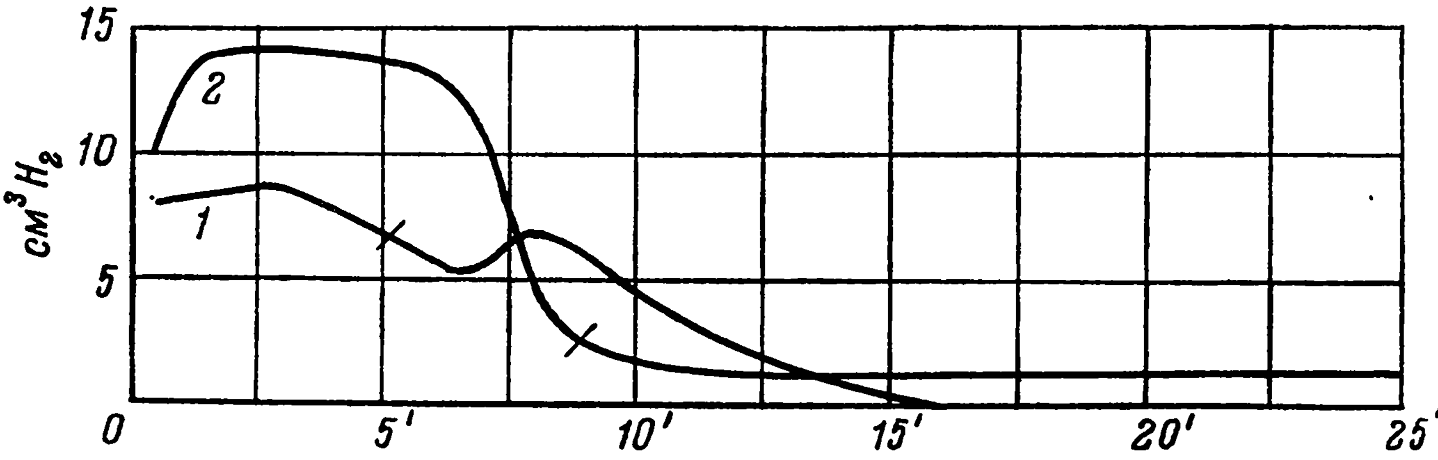


Рис. 19.

Для кривой *1* ввиду ее большой растянутости по оси ординат отложено количество H_2, поглощенное в промежутки времени в 1 минуту. Из таблицы и рис. 19 видно, что индивидуальные скорости компонентов почти не изменились при гидрогенизации в смесях. Ввиду малой скорости гидрогенизации четырехзамещенных этиленов разница в скоростях компонентов смесей значительна.

III + IV

Исследовано две пары.

Состав смеси и номера [кривых]	Скорость гидрогенизации (в см³) в 0.5 минуты		Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
	индивидуальная	в смеси						
1 Окись мезитила. Тетраметилэтилен.	13 1	10.75 2	0.2	19°, 755	9	0.6155 0.2260	150 64 } 214	219

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 10.5, 10.5, 11, 10.5, 11, 10.5, 11, 10.5, 10.5, 10, 10, 9.5, 9.5, 9, 7.5, ‖ 6, 3, 2, 2.2, 1.8, 1.8, 1.8, 2, 2, 2, 1.8, 1.6, 1.8, 1.8, 1.4, 1.4, 1.4, 1.3, 1.3, 1.3, 1.2, 1, 1.2, 1, 1, 1, 1, 1 и далее с медленно убывающей скоростью

Состав смеси и номера [кривых]	индивидуальная	в смеси	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
2 Триметилэтилен. Тетраметилэтилен.	6.5 1	11.25 1	0.2	14°, 760	13	0.8345 0.2095	278 58 } 336	340

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 11, 11.5, 11, 11.5, 10.5, 10.3, 10, 9.7, 9.5, 9, 9, 9, 8.5, 8.5, 8.2, 7.7, 7.7, 7.5, 7.5, 7.5, 7.5, 7.4, 7, 7, 6.5, 6, 6.5, 6, 5.7, 5.7, 5.5, 5.5, 5.3, 5.5, 5, 4.8, 4.7, 4.3, ‖ 4, 3.3, 3, 2.5, 2, 1.8, 1.5, 1.5, 1.5, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1 и далее с медленно убывающей скоростью

Результаты графически изображены на рис. 20.

Как и в предыдущем случае характер индивидуальных кривых сохранился в смесях. Разницы в скоростях компонентов смеси значительны.

Сопоставление всех полученных результатов по гидрогенизации смесей производных этилена различных степеней замещения (рис. 11—20) приводит к следующим выводам.

Такие смеси дают кривые с более или менее выраженным переломом. Из сорока изученных комбинаций не получено ни одной,

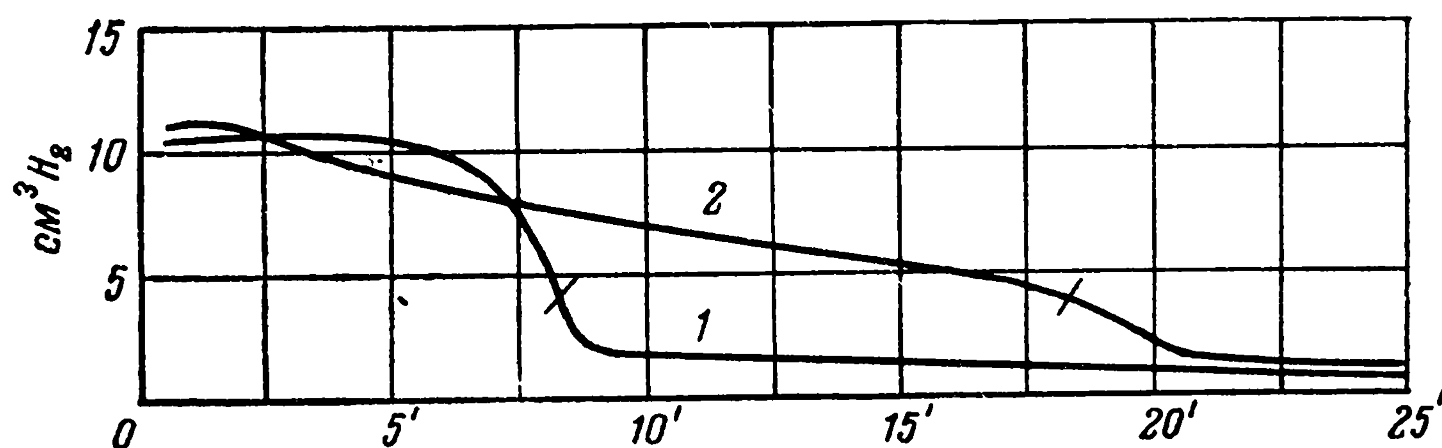


Рис. 20.

которая являлась бы исключением. Наиболее резкие различия в скоростях получаются при таких смесях, когда одним из компонентов является однозамещенный или четырехзамещенный этилен. В каких бы комбинациях они ни принимали участие, всегда однозамещенный этилен гидрогенизируется в начале, а четырехзамещенный — в конце.

Смеси, образованные симметричными двузамещенными, несимметричными двузамещенными и трехзамещенными, не обнаруживают столь резких отличий. Если однозамещенные в смесях с другими обнаруживают тенденцию к увеличению разности скоростей путем увеличения или уменьшения индивидуальных скоростей компонентов, то парные смеси из II см, II нсм и III обнаруживают обратную тенденцию — уменьшить разницу в скоростях путем сближения индивидуальных скоростей. В смесях четырехзамещенных с II см, II нсм и III индивидуальные скорости компонентов изменяются очень мало. Ввиду того, что четырехзамещенные вообще

имеют очень малые скорости, разница в скоростях гидрогенизации компонентов в смесях значительна. То обстоятельство, что в комбинациях II см, II нсм и III гидрогенизируется вначале то представитель одной степени замещения, то другой, дает возможность предполагать, что могут встретиться такие пары, которые дадут столь малый перелом на кривой, который будет равноценен отсутствию перелома. К этому же заключению приводит и тенденция к сближению скоростей компонентов, которая в пределе приведет индивидуальные скорости к одной величине. Из исследованных 17 пар не было ни одной, для которой этот случай наблюдался бы. Мы допускаем возможность таких случаев; они, однако, должны быть очень редки.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ПУТЕМ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ СМЕСЕЙ

Из изложенного сам собой вытекает тот способ исследования природы непредельных соединений, который мы здесь предлагаем. Пользуясь гидрогенизацией смесей, можно, и иногда с большой легкостью, установить, какой степени замещения этилена принадлежит исследуемое вещество. Часто этого бывает достаточно, чтобы решить вопрос о структуре вещества.

Для исчерпывающего решения вопроса надо гидрогенизировать его в чистом состоянии и в смеси с какими-либо известными соединениями типа I, II см, II нсм, III и IV. В громадном большинстве случаев не представляется нужды исследовать все пять смесей, так как уже по форме кривой гидрогенизации чистого вещества можно с некоторой уверенностью судить о степени замещения данного этиленового производного и обыкновенно достаточно бывает ограничиться двумя смесями.

Сверх того при получении веществ, структуру которых надо установить, имеются дополнительные данные из синтеза и т. п., которые ограничивают выбор форм замещения двумя, напр., возможностями. В таком случае вопрос разрешается гидрогенизацией двух или даже одной смеси. При практическом осуществлении

этого способа большое значение имеет выбор стандартных этиленовых производных различных степеней замещения, т. е. таких, которые прибавляются перед гидрогенизацией как примесь к исследуемому веществу. Стандарты должны быть доступны и легко получаемы в чистом состоянии. Мы считаем удобным следующие стандарты: для I — аллиловый спирт или эугенол, для II см — кротоновая кислота или анетол, для II нсм — камфен, для III — окись мезитила или триметилэтилен, для IV — пулегон или тетраметилэтилен.

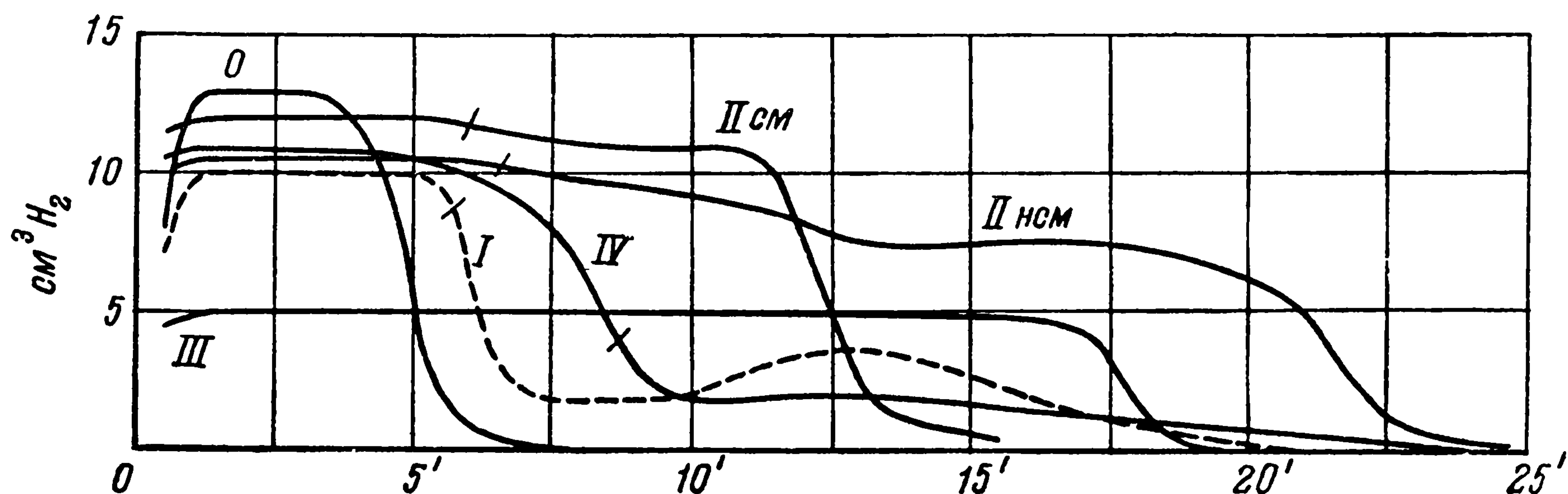


Рис. 21.

Камфен и окись мезитила способны „выпрямлять" кривые одной с ними степени замещения, т. е. делают кривые II нсм и III, обычно падающие, параллельными оси абсцисс. Это представляет хорошую гарантию при решении вопроса о степени замещения.

Для того чтобы изложенное выше сделать более ясным, возьмем в качестве примера окись мезитила и поставим себе задачу показать, что она есть трехзамещенный этилен. На рис. 21 сопоставлены кривая гидрогенизации чистой окиси мезитила *0* и кривые смесей ее с аллиловым спиртом (*I*), анетолом (*II см*), метилтретичнобутилэтиленом (*II нсм*), триметилэтиленом (*III*) и тетраметилэтиленом (*IV*).

По форме кривой чистой окиси мезитила ее можно было бы принять за однозамещенный этилен. Однако гидрогенизация с аллиловым спиртом, где мы имеем весьма резко выраженный пере-

лом, сразу решает вопрос в отрицательном смысле. Из остальных кривых все имеют ясно выраженные переломы, кроме *III*. Это кривая гидрогенизации смеси окиси мезитила и триметилэтилена. Процесс течет с поразительным постоянством.

Ясно, что окись мезитила есть трехзамещенный этилен.

Гораздо проще можно было бы решить вопрос о степени замещения несимметричного метилтретичнобутилэтилена, если бы такая задача была поставлена.

Индивидуальная кривая гидрогенизации этого углеводорода изображена на рис. 5, *2*. По падающей с самого начала форме этой кривой нужно принять, что для этого углеводорода наиболее вероятной структурной формой является форма нсм двузамещенного этилена. Для проверки гидрогенизируем смесь его с II нсм. Для этого берем камфен. Кривая гидрогенизации этой смеси изображена на рис. 9, *4*. Полное отсутствие перелома говорит за то, что взятый объект есть несимметрично двузамещенный этилен.

Из всего изложенного видно, что практическая задача отличия одно- и четырехзамещенных от всех остальных этиленов разрешается легко и отчетливо. Труднее осуществляется различие II см, II нсм и III ввиду зачастую незначительных разниц в скоростях гидрогенизации компонентов в смесях.

В таких случаях необходимы очень точные отсчеты поглощенного в единицу времени водорода; полезно также увеличивать количество платиновой черни, что увеличивает разницу в скоростях. Эту разницу можно, понятно, увеличить, беря отсчеты поглощенного водорода за большие промежутки времени. В этом случае полезно вместе с тем увеличивать и навески, чтобы не слишком укорачивать горизонтальные участки кривой.

О количественном учете компонентов смеси

Ряд количественно поставленных опытов показал, что при учете количеств компонентов в смеси по кривой гидрогенизации конец участка, принадлежащий данному компоненту, надо считать лежащим за горизонтальным участком в начале падающей кривой.

Это нами наблюдалось в большинстве изученных парных и тройных смесей. Лишь для смесей, одним из компонентов которых является четырехзамещенный этилен, конец участка совпадает с концом падающей части кривой при самом ее переходе в горизонтальный участок, принадлежащий четырехзамещенному. В качестве примера подобного учета приводим результаты гидрогенизации смеси амиленов, полученной по Ипатьеву каталитическим разложением амилового спирта из сивушного масла в присутствии Al_2O_3. Эта смесь, кипящая при 21—38°, состоит, как известно, из трех углеводородов: изопропилэтилена (I), несимметричного метилэтилэтилена (II) и триметилэтилена (III).

Данные опыта

Название вещества	Количество Pt (в г)	Температура и показание барометра (в мм)	Количество спирта (в см³)	Навеска (в г)	Необходимое количество H_2 (в см³)	Действительно поглощенное количество H_2 [в см³]
1. Амилены	0.4	15°, 760	12	1.265	420	425

Количество поглощенного H_2 в 0.5 минуты [в см³] . . . . 15, 14, 15, 15, 15, 15, 15, 15, 15, ‖ 14. 25, 14.25, 13.5, 13.5, 12.75, 13, 12.25, 11.75, 11.5, 11.5, 11.5, 11.5, ‖ 10, 10.75, 10.25, 10, 9.5, 9.5, 9.25, 9, 9, 9, 8.75, 8.75, 8, 7, 5.5, 4, 2.5, 1.5, 0.5, 0.2, 0.1 . . .

Соответствующая кривая (*3*) дана на рис. 17. Эта кривая имеет три более или менее горизонтальных участка. Она разбита на три части поперечными черточками. Подсчет затраченного на каждую часть водорода дает: изопропилэтилена (первый участок кривой) находится в смеси 32%, несимметричного метилэтилэтилена (средний участок) — 32.5% и триметилэтилена (последний участок) — 36%.

Параллельный опыт дал соответственно: 31, 32, 37%. Указанная выше последовательность гидрогенизации компонентов этой смеси проверена тем, что к этой смеси прибавлено было определенное количество триметилэтилена и опыт гидрогенизации был повторен. Очевидно, при этом должен удлиниться тот участок кривой, который принадлежал триметилэтилену. Фактически было найдено, что удлинился последний участок кривой; первые два сохранили свою первоначальную величину.

ВЫВОДЫ

1. Смеси этиленовых производных гидрогенизируются так же, как двуэтиленовые производные.

2. Индивидуальные скорости гидрогенизации этиленов часто изменяются при гидрогенизации их в смесях. Скорость гидрогенизации одного из компонентов увеличивается или уменьшается. Иногда это изменение индивидуальной скорости бывает очень велико. Второй компонент обыкновенно сохраняет свою индивидуальную скорость.

3. Компоненты смесей этиленовых производных одной и той же степени замещения гидрогенизируются одновременно. Кривые гидрогенизации таких смесей представляют непрерывную прямую или кривую.

4. Компоненты смесей этиленовых производных различных степеней замещения гидрогенизируются последовательно. Во всяких комбинациях однозамещенные этилены гидрогенизируются в начале, а четырехзамещенные в конце. За однозамещенными следуют двузамещенные, которые гидрогенизируются обыкновенно раньше трехзамещенных. Кривые гидрогенизации смесей этиленовых производных различных степеней замещения имеют перелом.

5. Путем гидрогенизации этиленовых производных в смеси со стандартными этиленами различных степеней замещения можно, и часто с большой легкостью, решать вопросы о структуре этиленовых производных.

8

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

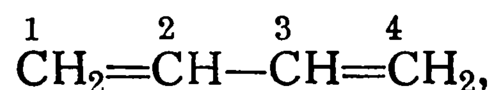
Статья II

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ [1]

(Совместно с *А. И. Якубчик*)

ВСТУПЛЕНИЕ

Можно принять, что основные свойства сопряженной системы в наименее искаженном виде представлены в дивиниле



$$\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H_2,$$

родоначальнике ряда сопряженных систем.

Всякий радикал, становящийся на место какого-либо из шести водородных атомов дивинила, искажает свойства сопряженной системы. Сумма свойств замещенного производного дивинила, а следовательно, и характер реакций, в которые он вступает, обусловлены числом, расположением и характером радикалов, связанных с сопряженной системой.

С. В. Лебедев[1] [2] на большом числе представителей показал, как широко варьирует склонность к полимеризации при введении и перемещении в молекуле дивинила различных радикалов.

С неменьшей отчетливостью удается проследить роль радикалов при каталитической гидрогенизации производных дивинила.

---

[1] ЖРХО, **45**, 1373 (*1913*).

Реакция присоединения водорода в присутствии металлических катализаторов в этом смысле имеет существенные преимущества перед обычными реакциями присоединения. Металлический катализатор обладает избирательной способностью по отношению к различным типам молекул и даже к различным частям одной и той же молекулы. Он сортирует их и, следовательно, упорядочивает процесс, заставляя реакции, идущие в отсутствие катализатора одновременно, течь последовательно. А это дает возможность в изучении побега кривых гидрогенизации иметь драгоценный вспомогательный метод исследования процесса гидрогенизации и свойств сопряженных систем.

Мы изучили гидрогенизацию более десятка веществ, содержащих сопряженную систему. Полученный экспериментальный материал позволяет различить три типа в процессе гидрогенизации сопряженных систем.

I тип. Этот тип наиболее простой. Процесс распадается на две последовательные во времени фазы. В первой фазе присоединение водорода направляется исключительно в положение 1,4, что ведет к образованию этиленового производного с двойной связью между атомами 2,3.

Во второй фазе, протекающей с другой (меньшей или большей) скоростью, водород присоединяется в положение 2,3.

Кривая, изображающая этот процесс, имеет два резко отграниченных друг от друга участка, каждый из которых отвечает 50% присоединенного водорода (одной молекуле).

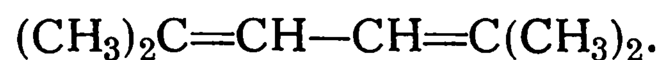
По форме они напоминают кривую гидрогенизации бинарной смеси веществ, принадлежащих различным степеням замещения этилена.

Многочисленные примеры таких кривых были нами даны в первой статье.[1] Перелом кривой отвечает внезапному изменению состава системы: практически исчерпан один из активных компонентов.

Прервав процесс гидрогенизации в момент присоединения одной молекулы водорода, получим однородный продукт, имеющий двой-

[1] ЖРХО, **56**, 265 (*1925*); J. Ch. Soc., **127**, 417 (*1925*).

ную связь в положении 2,3. *Процессы этого типа текут согласно правилу Тиле.* К этому типу из исследованных нами относятся вещества, имеющие тот общий признак, что у крайних атомов сопряженной системы все четыре атома водорода дивинила замещены жирными радикалами. Пример — диизокротил:



$$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH{=}C(CH_3)_2.$$

II *тип.* Это тип большой сложности. Присоединение водорода совершается по всем возможным направлениям: 1,2; 3,4 и 1,4. Это ведет к возникновению двух (для симметрично построенной молекулы) или трех (для несимметричной молекулы) веществ, содержащих только одну двойную связь. Процесс осложняется тем, что одновременно идет образование и вполне насыщенных молекул.

Кривые гидрогенизации этого типа имеют очень сложный побег. Так, на кривой гидрогенизации дивинила и пиперилена имеется по три ясно выраженных участка, на кривой изопрена — их четыре. Кривые этого типа отличаются от кривых I типа тем характерным признаком, что конец присоединения первой молекулы водорода не отмечен каким-либо изменением в их побеге: этот момент не совпадает с изменением числа активных компонентов системы. Такое изменение наступает значительно позже. Для исследованных нами случаев оно соответствует присоединению 65—75% водорода и отвечает исчерпанию сопряженной системы.

Прервав процесс после присоединения одной молекулы водорода, получаем смесь, состоящую из четырех веществ для симметрично построенных молекул или пяти — для несимметричных. Напр., изопрен, к которому присоединена одна молекула водорода, представляет смесь такого состава: 30% изопрена, 30% изопентана, 12% изопропилэтилена, 13% несимметричного метилэтилена и 15% триметилэтилена.

Процессы этого типа не текут согласно теории Тиле. Из исследованных нами веществ сюда принадлежат: дивинил, изопрен, пиперилен, диизопропенил и др.

III тип. Этот тип мы вносим в общий обзор как теоретически возможный, но нами ни разу пока не наблюдавшийся и, может быть, в чистом виде никогда не осуществляющийся.

Водород присоединяется сразу в количестве двух молекул на молекулу сопряженной системы или, что практически приводит к тому же результату, сначала присоединяется одна молекула водорода и немедленно с большей скоростью — вторая.

Прерывая процесс гидрогенизации в любой момент, получаем смесь неизмененных молекул исходного материала и насыщенных молекул. Кривые гидрогенизации этого типа не могут иметь каких-либо изломов. Они должны напоминать кривые гидрогенизации индивидуальных одноэтиленовых веществ.

Пааль[1] высказал положение, что сопряженные системы вообще гидрогенизируются именно так. Он думал подтвердить это исследованием тех продуктов, которые получаются после присоединения одной молекулы водорода к некоторым веществам, содержащим сопряженную систему. В этом смысле он исследовал пиперин, пипериновую кислоту, циннамальмалоновую кислоту и циннамальацетон.

Вся сумма полученных нами данных говорит за то, что положение Пааля можно было бы рассматривать лишь как правильность, наблюдаемую у небольшой группы веществ. Во всяком случае те результаты, которые мы получили при гидрогенизации пипериновой кислоты, позволяют думать, что процесс гидрогенизации пипериновой кислоты не принадлежит нашему III типу, чего следовало бы ожидать по данным Пааля. К этому вопросу мы возвратимся в ближайшей статье. [3]

Приведенные выше три типа гидрогенизации сопряженных систем понимаются легче при рассмотрении приводимых ниже диаграмм. На этих диаграммах по оси абсцисс отложено количество присоединенного водорода в процентах, а по оси ординат — количества в процентах как исходного материала, так и компонентов, возникающих в процессе гидрогенизации (рис. 1).

---

[1] B., **45**, 2221 (*1912*).

Первый и третий типы можно рассматривать как самостоятельные типы, а второй — как переходный. Этот тип допускает любое число вариаций между предельными (первым и третьим) типами. Все типы подчинены следующему условию: после присоединения одной молекулы водорода на одну молекулу сопряженной системы (гидрогенизация на 50%) количество оставшихся молекул сопряженной системы равно количеству образовавшихся предельных молекул.

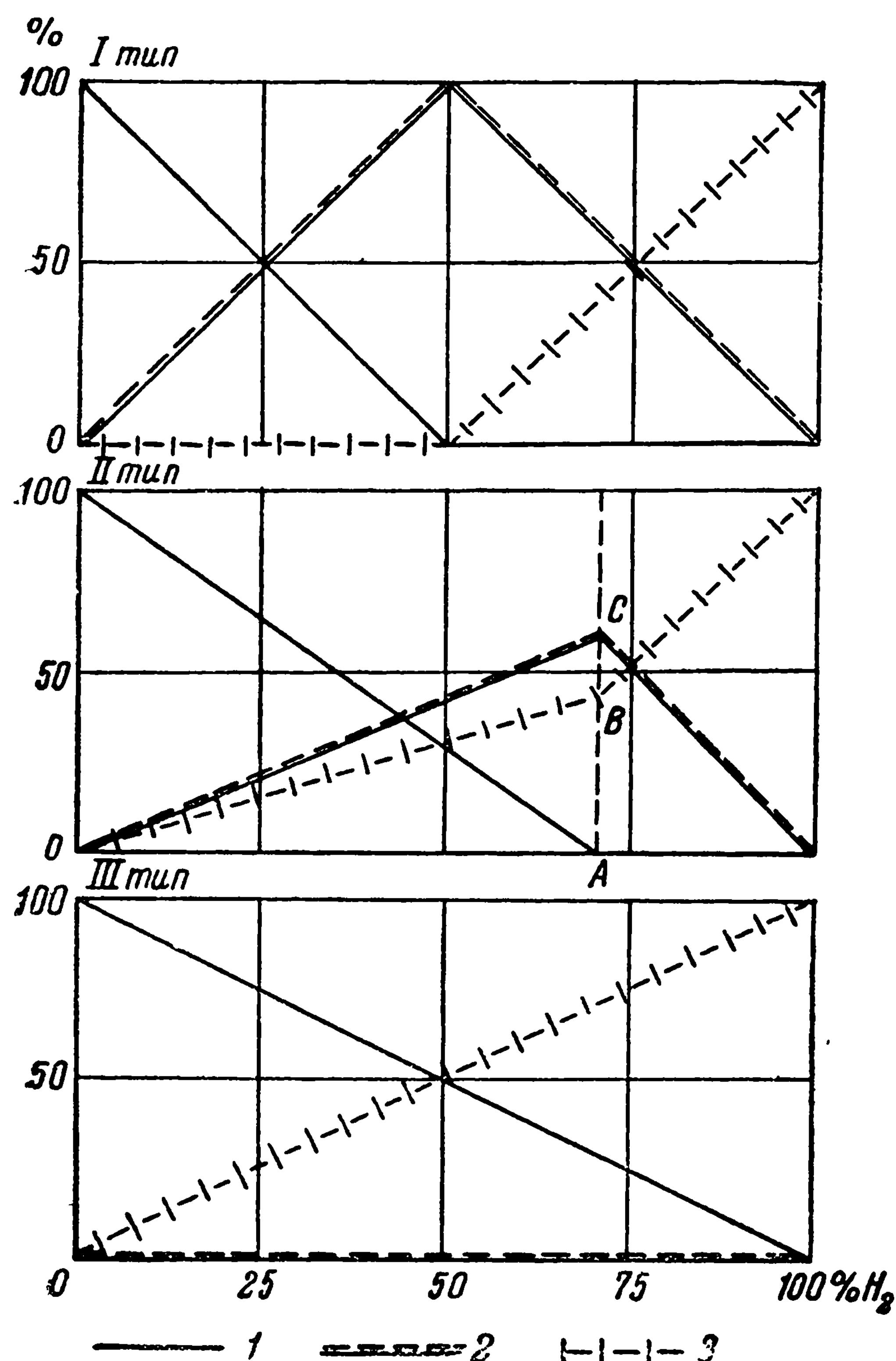


Рис. 1.

По оси абсцисс — количество присоединенного водорода (в %), а *по оси ординат* — количество компонентов (в %). *1* — исходное вещество (сопряженная система), *2* — вещество, содержащее одну двойную связь, возникшее в процессе;[1] *3* — вполне насыщенное вещество, возникшее в процессе.[2]

На диаграмме это выразится в том, что линия сопряженной системы и линия насыщенного соединения пересекутся в точке, лежащей на ординате, отвечающей 50% присоединенного водорода. Эта точка определяет и положение того момента, когда вся сопряженная

[1] На диаграмме III типа линия, отвечающая веществу с одной двойной связью, сливается с осью абсцисс на всем протяжении.

[2] На диаграмме I типа линия вполне насыщенного вещества сливается с осью абсцисс между нулевой точкой и серединой оси абсцисс.

система оказывается исчерпанной. Точка, отвечающая этому моменту, находится на пересечении линии сопряженной системы с осью абсцисс (точка A). Этот момент мы называем критической точкой гидрогенизации сопряженной системы.

Это — характернейшая точка, однозначно определяющая элементы процесса. Знание этой точки достаточно для построения диаграммы процесса [4].

Так, из диаграммы II типа (рис. 1) видно, что положение точек излома B и C определяется следующими данными:

1) обе точки лежат на ординате критической точки A;

2) $AB + AC = 100$.

Диаграмма II типа на рис. 1 дана для случая, когда критическая точка отвечает 70% присоединенного водорода. Это имеет место у изопрена. Однако из всего изложенного выше следует, что эта диаграмма выражает процесс гидрогенизации любой сопряженной системы, критическая точка которой отвечает 70% присоединенного к системе водорода.

С другой стороны, из изложенного должно быть ясно значение определения критической точки процесса. Из полученного нами экспериментального материала видно, что эта точка может быть определена несколькими путями.

1. Гидрогенизация на 50%, затем определение состава образовавшейся смеси веществ, для чего достаточно определения количества любого из трех компонентов: сопряженной системы (a), одноэтиленового (c) и вполне насыщенного (b).

Количества компонентов связаны такой зависимостью:

$$a = b; \quad c = 100 - b - a.$$

Величина a или b дает ту точку на ординате 50% присоединенного водорода, через которую проходит линия сопряженной системы.

Пересечение этой линии с осью абсцисс дает критическую точку.

2. Во многих случаях критическая точка определяется с большой легкостью по кривой гидрогенизации как чистого вещества, содержащего сопряженную систему, так и смесей его с различными непредельными веществами; это бывает тогда, когда критической точке отвечает резко выраженный перелом на кривой, напр., у изопрена (см. далее рис. 2, где критическая точка отмечена знаком 70%) [5].

Разобранные выше три типа охватывают все сопряженные системы. Однако систематика сопряженных систем была бы непол-

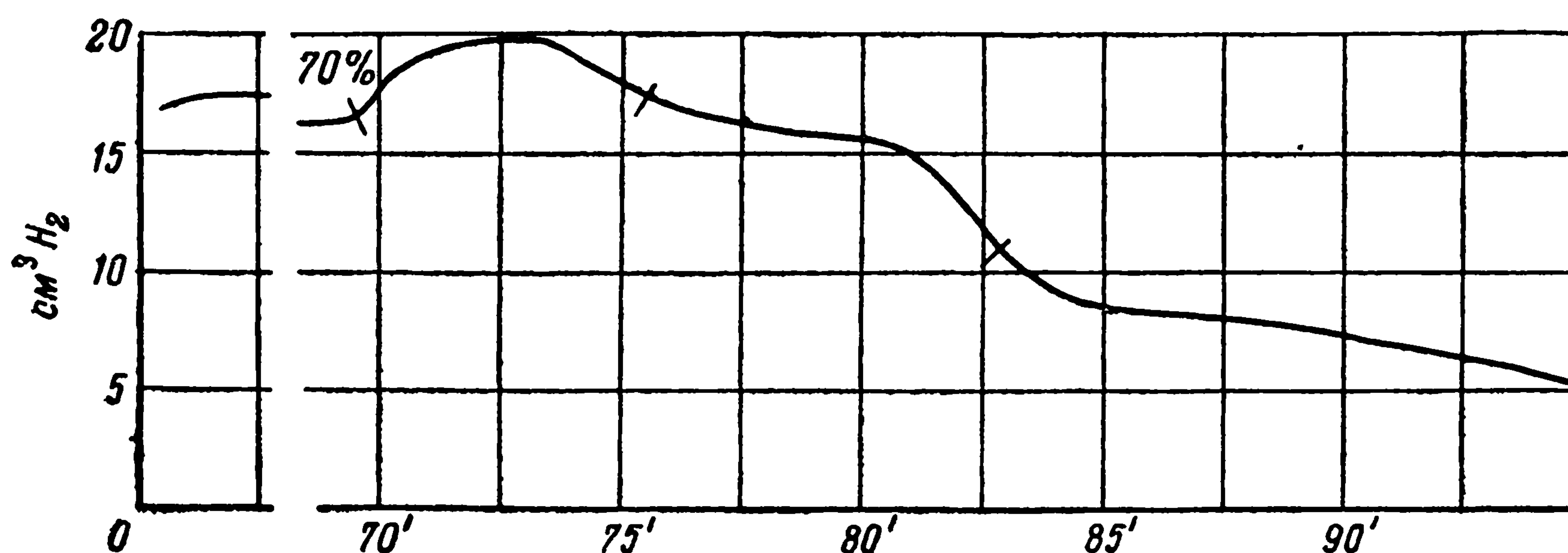
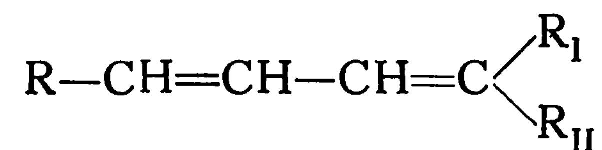


Рис. 2.

ной, если бы мы не включили в нашу систему тех случаев, когда присоединение в положение 1,4 вовсе не осуществляется, а отдельные двойные связи гидрогенизируются самостоятельно. Такие системы, будучи сопряженными по форме, по существу являются несопряженными двуэтиленовыми системами.

Для полноты мы выделяем этот случай в особый четвертый тип, в котором различаем две разновидности.

IV т и п А. Двойные связи различны по степени замещения, напр.:

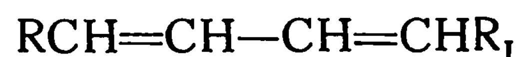


$$R{-}CH{=}CH{-}CH{=}C\begin{matrix}\diagup R_I \\ \diagdown R_{II}\end{matrix}$$

В этом случае связи гидрогенизируются с различными скоростями. Кривая гидрогенизации имеет перелом, отвечающий присоединению 50% водорода.

При гидрогенизации на 50% образуется однородный одноэтиленовый продукт. По форме кривой и по диаграмме этот случай совпадает с типом I, с тем существенным отличием, что в процессе гидрогенизации продуктов присоединения в положение 1,4 не образуется.

IV тип В. Двойные связи одинаковы по степени замещения, напр.:



$$RCH{=}CH{-}CH{=}CHR_I$$

В этом случае отдельные связи гидрогенизируются одновременно. Кривая гидрогенизации напоминает кривые однородных одноэтиленовых веществ.[1]

При остановке процесса гидрогенизации после присоединения 50% водорода нужно ожидать среди продуктов смесь сопряженной системы, одноэтиленовых производных и вполне насыщенного вещества. Диаграмма этого случая приближается к диаграмме II типа с тем отличием, что среди продуктов частичной гидрогенизации отсутствуют продукты присоединения в 1,4 [6].

В дальнейшем мы излагаем экспериментальный материал, начиная со II типа.

В настоящей статье мы касаемся только изопрена.

Изопрен

Изопрен, служивший для исследования, был приготовлен пирогенетическим разложением скипидара.

Полученная смесь изопрена и триметилэтилена переведена в гидробромиды действием HBr в уксуснокислом растворе. Дибромид изопрена отделен фракционированной перегонкой. Он кипел при 80—82° и при 23 мм. Действием твердого KOH регенерирован изопрен.

---

[1] ЖРХО, **56**, 265 (*1925*).

Он имел свойства:

Температура кипения	34.5°
$d_4^{20.0}$	0.6803
$n_D^{20.0}$	1.42207
MR_D вычислено	24.33
Найдено	25.40
Экзальтация	1.07

Изопрен гидрогенизирован в приборе, описанном нами ранее.[1] Растворителем был спирт, катализатор — платиновая чернь, полу-

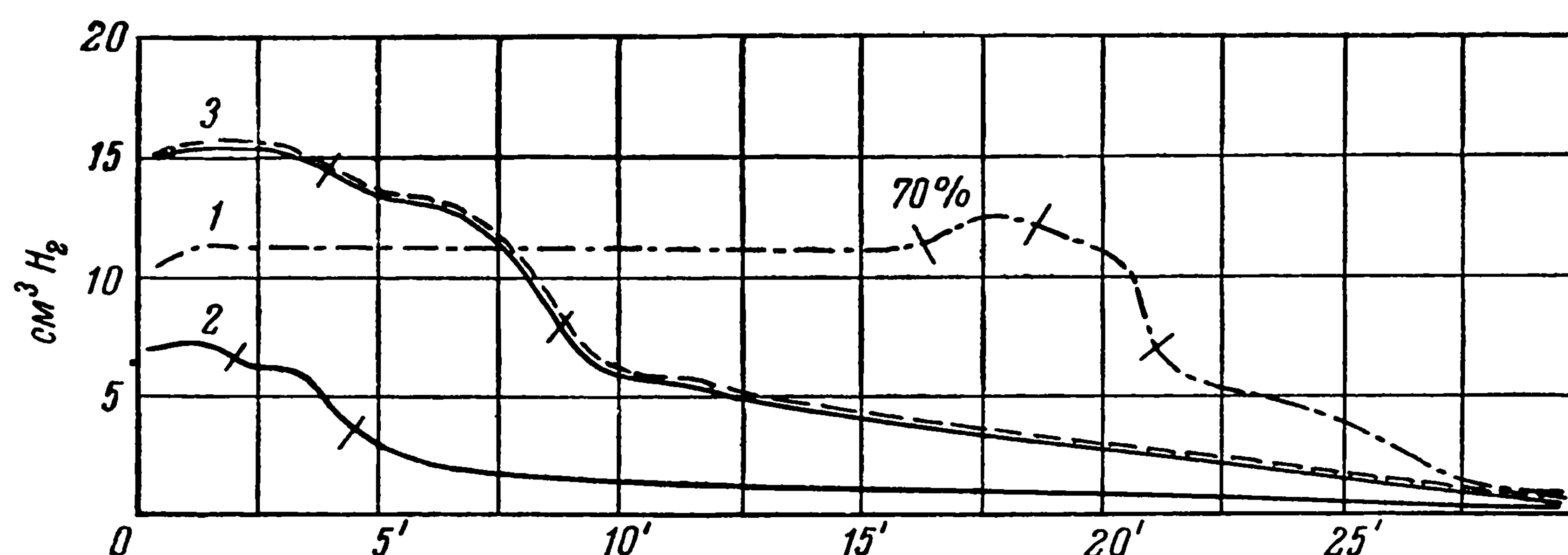


Рис. 3.

ченная по Вильштеттеру.[2] Ванна для утки имела в одних опытах температуру 0°, в других — близкую к комнатной.

Кривые, форме которых мы придаем первостепенное значение, как и в нашей первой статье, построены так, что по оси абсцисс отложено время в полуминутах, а по оси ординат — количество водорода (в см³), поглощенного в каждые 0.5 минуты.

Чтобы сделать изложение более сжатым, мы выносим в „Приложения" весь числовой материал, который в обсуждении полученных данных не является строго необходимым.

Процесс гидрогенизации изопрена протекает сложно. Это видно из побега кривой (рис. 3, кривая *1*), изображающей этот про-

---

[1] ЖРХО, **56**, 265 (*1925*).

[2] B., **45**, 1471 (*1912*).

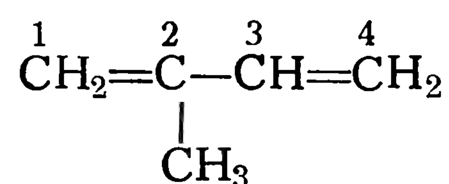
цесс. (Числовой материал см. Приложение 2). В начале кривой мы имеем горизонтальный участок. Он отвечает 70% водорода, необходимого для насыщения обеих двойных связей изопрена. На этом участке процесс течет с постоянной скоростью. Остальные 30% водорода присоединяются очень своеобразно. Сначала скорость возрастает, удерживается на повышенном уровне некоторое время и затем падает, образуя по пути два более или менее горизонтальных участка. Таким образом вся кривая распадается на четыре участка.

Не прибегая к более подробному обследованию, а только по виду кривой, можно утверждать, что сопряженная система изопрена гидрогенизируется, по крайней мере в некоторой своей части, не сразу до изопентана, а пробегает ряд этапов. Из однородного продукта на некоторой промежуточной стадии возникает сложная смесь по крайней мере четырех компонентов.

Более отчетливо отдельные участки кривой видны на рис. 2. (Числовой материал см. Приложение 1). Здесь показана гидрогенизация большой навески изопрена. Чтобы показать на одном чертеже все характерные детали кривой, первый почти горизонтальный участок прерван так, как это видно на чертеже [рис. 2], а последний выходит за границу чертежа. Для обеих кривых подсчет водорода, отвечающего отдельным участкам, дает [см. табл. 1].

При гидрогенизации изопрена в смеси с различными этиленовыми производными указанные выше участки сохраняются. Границы между участками выражены то более, то менее резко. В связи с этим подсчет водорода на участках различных кривых дает цифры, колеблющиеся в пределах нескольких процентов. На большом числе кривых мы наблюдаем колебания положения критической точки в пределах 69—71% присоединенного водорода.

Формула изопрена



указывает для процесса гидрогенизации следующие возможности:

1) присоединение одной молекулы водорода в положение 1,2. Это дает начало изопропилэтилену;

2) присоединение одной молекулы водорода в положение 3,4. Это дает начало несимметричному метилэтилэтилену;

3) присоединение одной молекулы водорода в положение 1,4, что ведет к образованию триметилэтилена.

Итак, формула изопрена позволяет нам объяснить наличие трех участков кривой. Как видно будет из дальнейшего, действительно, перечисленным трем амиленам отвечают второй, третий и четвертый участки кривой.

Таблица 1

Участки	H_2 (в %)
I	70
II	8.5
III	9
IV	12.5
Сумма . . .	100

На долю первого участка, очевидно, необходимо отнести гидрогенизацию самого изопрена, протекающую по всем трем возможным направлениям одновременно, в результате чего накапливаются упомянутые выше амилены.

Это допущение легко контролируется качественной пробой на сопряженную систему с помощью сернистого ангидрида, дающего, как известно, твердое соединение с большинством тел, содержащих сопряженную систему двойных связей.

Проба с SO_2 показывает, что на протяжении всего первого участка кривой, отвечающего 70% присоединенного водорода, изопрен имеется налицо. В конечной точке этого участка изопрен исчезает.

Эту точку мы называем критической точкой гидрогенизации сопряженной системы. Критическая точка делит кривую гидрогенизации изопрена на две части, отвечающие двум стадиям процесса, настолько отличным друг от друга, что для изучения их пришлось применить различные методы исследования.

Исследование процесса гидрогенизации изопрена до критической точки

До критической точки присоединяется около 70% водорода, и процесс течет с постоянной скоростью. Кривая на этом протяжении не расчленена на участки. Нет, однако, никакого сомнения, что в этой части процесса одновременно протекают несколько реакций. Это видно из того, что в результате нерасчлененного на кривой процесса появляются три различных амилена, гидрогенизирующихся по ту сторону критической точки последовательно.

Одновременно с образованием трех амиленов в первой фазе процесса протекает и реакция образования изопентана. Таким образом, при гидрогенизации сопряженной системы мы имеем до критической точки по крайней мере четыре реакции.

То обстоятельство, что все эти четыре реакции суммарно выражены одним общим участком кривой, объясняется тем, что эти реакции сопряжены общим исходным материалом — изопреном. В момент исчезновения этого материала (критическая точка) начинается ряд последовательных реакций, текущих согласно тем правильностям, которые изложены в первой статье.[1]

Для изучения процессов, имеющих место при гидрогенизации изопрена до критической точки, мы предприняли количественное исследование тех продуктов, которые получаются в результате гидрогенизации, если процесс остановить после присоединения 25, 50 и 70% водорода, необходимого для полного насыщения изопрена.

Смеси углеводородов, полученные от гидрогенизации изопрена на 25 и 50%, содержат изопрен; поэтому для них первая операция сводится к удалению изопрена. Изопрен удалялся в виде твердого соединения с сернистым ангидридом. Метод количественного осаждения изопрена[2] заключается в том, что спиртовый раствор продуктов гидрогенизации отфильтровывается от платины, переносится в баллон, насыщается при 0° газообразным SO_2 и запаивается.

---

[1] ЖРХО, **56**, 265 (*1925*); J. Ch. Soc., **127**, 417 (*1925*).

[2] Этот метод был разработан С. В. Лебедевым совместно с В. П. Краузе. Подробное описание способа будет скоро опубликовано [7].

Вскоре жидкость в баллоне начинает мутиться; выпадают хлопья осадка. Через 2—3 дня жидкость над осадком становится прозрачной. Это конец осаждения. Если концентрация изопрена велика, все содержимое баллона застывает в один коллоидный ком. Жидкая часть отгоняется от осадка на водяной бане в приемник с охлажденной до 0° щелочью. Выделившийся слой углеводородов для контроля полноты осаждения изопрена насыщается вновь газообразным SO_2 и в запаянном сосуде оставляется на несколько дней.

Продукты гидрогенизации изопрена на 25 и 50%, освобожденные от изопрена, а также продукты гидрогенизации на 70% исследовались далее по разрабатываемому нами методу гидрогенизации смесей этиленовых соединений.[1]

Исследование изопрена, гидрогенизированного на 25%

Опыт 1. Взято 12.011 г изопрена, 35 см^3 спирта, 0.2 г платиновой черни; температура ванны 0°.

Для 25% необходимого водорода вычислено (16°, 755 мм) 2110 см^3 H_2; присоединено 2110 см^3. Продукт реакции был обработан сернистым ангидридом, как описано выше. Запаянный баллон вскрыт через 6 суток. Осаждение изопрена было полное. Отогнано углеводородов около 3.5 г. Освобожденные от осадка и SO_2 углеводороды кипели при 29—36°. Они подвергнуты анализу путем гидрогенизации.

Для гидрогенизации взято 0.85 г углеводородов, что потребовало бы 293 см^3 H_2 (18°, 760 мм), если бы углеводороды нацело состояли из амиленов. Фактически присоединено было 173 см^3 H_2.

Это дает для продукта гидрогенизации изопрена на 25% такой состав: 59% амиленов, 41% изопентана. (Более подробные числовые данные см. Приложение 3).

Опыт 2. Взято 10.031 г изопрена, 35 см^3 спирта, 0.4 г платиновой черни; температура ванны 0°.

Для 25% необходимого водорода вычислено (19°, 760 мм) 1768 см^3 H_2. Присоединено 1760 см^3 H_2. Продукт реакции отделен

[1] J. Ch. Soc., **127**, 417 (*1925*); ЖРХО, **56**, 265 (*1925*).

от платины, насыщен SO_2 и запаян. Через двое суток сосуд вскрыт. Выделенные, как описано выше, углеводороды содержали еще изопрен. Они насыщены вторично SO_2, на этот раз без растворителя. В запаянном сосуде они хранились $5^1/_2$ месяцев. Отогнанные в щелочь углеводороды не содержали более изопрена. Они перегнаны над натрием и исследованы методом гидрогенизации. (Подробные числовые данные см. Приложение 4).

Для гидрогенизации взято 1.090 г углеводородов, что потребовало бы 375.5 см^3 H_2 (17°, 750 мм), если бы углеводороды нацело состояли из амиленов. Фактически присоединено 230 см^3 H_2. Для исследуемого продукта это дает состав: амиленов $61^0/_0$, изопентана $39^0/_0$.

Исследуя кривые гидрогенизации, мы для обоих опытов можем установить и состав амиленов. Мы приводим кривую лишь для опыта 1 (рис. 3, кривая *2*). На ней поперечными черточками обозначено деление на участки. Далее мы приводим доказательства тому, что первый участок кривой отвечает изопропилэтилену, второй — несимметричному метилэтилэтилену, третий — триметилэтилену. Подсчет водорода по обеим кривым дает для отдельных участков следующие цифры [табл. 2].

Таблица 2

	Присоединено см^3 H_2		Количество компонентов (в $^0/_0$)	
	опыт 1	опыт 2	опыт 1	опыт 2
Изопропилэтилен	28	31	9.5 } 59	7 } 61
Несимметричный метилэтилэтилен	28	27	9.5	8
Триметилэтилен	117	172	40.0	46
Изопентан	0	0	41.0	39
Сумма	173	230	100	100

Отсюда первоначальный состав продуктов гидрогенизации изопрена на $25^0/_0$ вычислен[1] и представлен в табл. 3.

[1] Для вычисления принято: всего изопрена 100 молекул, водорода присоединено 50 молекул, амиленов образовалось x молекул, изопентана — y молекул. Отсюда

Таблица 3

	Опыт 1		Опыт 2	
Изопрен	64.5%		64%	
Изопентан	14.5		14	
Изопропилэтилен	3.3	21%	2.5	22%
Несимметричный метилэтилэтилен	3.4		3.0	
Триметилэтилен	14.3		16.5	
Сумма	100%		100%	

Сумма всех трех амиленов в первом опыте — 21% и во втором опыте — 22%. Вообще в обоих опытах количества изопрена, изопентана и амиленов в пределах возможных погрешностей — одни и те же, но отношение между отдельными компонентами амиленов в смеси для обоих опытов разное.

В каждом опыте количества изопропилэтилена и несимметричного метилэтилэтилена почти равны между собой. В первом опыте, где амилены находились в соприкосновении с SO_2 только 6 дней, отношение суммы изопропилэтилена и несимметричного метилэтилэтилена к триметилэтилену равно 1:2, тогда как во втором опыте, где амилены находились под действием SO_2 $5^1/_2$ месяцев, это отношение равно 1:3.

Мы склонны думать, что здесь имеет место изомеризация амиленов в сторону увеличения количества триметилэтилена. В дальнейшем мы пользуемся соотношениями между отдельными компонентами смеси амиленов из опыта 1, где, мы думаем, это отношение ближе к первоначальному, неизмененному изомеризацией.

Необходимо добавить, что в первом опыте количество изопрена было определено также в форме твердого соединения с SO_2. Две навески продукта гидрогенизации изопрена на 25% были осаждены

для первого опыта: 1) $x + 2y = 50$; $x : y = 59 : 41$. Решение уравнений дает: амиленов (x) — 21%, изопентана (y) — 14.5% и изопрена по разности — 64.5%.

газообразным SO_2. Осадки высушены и взвешены. Этим путем мы получили для изопрена цифры: 63.8 и 63.9%, что достаточно близко к вышеприведенному в табл. 3 числу 64.5%.

Исследование изопрена, гидрогенизированного на 50%

Взято для гидрогенизации 14.90 г изопрена, 35 см³ спирта, 0.2 г Pt; температура ванны 15°. Для 50% необходимого водорода вычислено 5178 см³ (17°, 755 мм). Фактически присоединено 5180 см³ H_2. Продукт гидрогенизации освобожден от изопрена, как описано выше.

После вторичного насыщения углеводородов SO_2 они выдержаны с SO_2 два месяца. Освобожденные от изопрена, промытые и перегнанные над металлическим натрием углеводороды кипели от 28 до 33°. Состав их исследован методом гидрогенизации. (Числовой материал см. Приложение 5). Здесь приводим лишь некоторые данные и кривую гидрогенизации (рис. 3, кривая *3*). Навеска углеводородов 1.811 г. На эту навеску, считая ее целиком смесью амиленов, необходимо было затратить 637.5 см³ H_2 (20°, 742 мм). Фактически присоединено 361 см³ H_2.

Это отвечает составу смеси на 56.7% амиленов и 43.3% изопентана. На кривой *3* рис. 3 мы имеем те же три участка, что и на только что разобранной кривой *2* рис. 3.

Величины участков кривой дают нам состав смеси (табл. 4).

Таблица 4

	Присоединено см³ H_2	Количество компонентов (в %)	
Изопропилэтилен	116	18	56.7
Несимметричный метилэтилэтилен	119	18.7	
Триметилэтилен	126	20	
Изопентан	0	43.3	
Сумма	361	100	

Исходя из этих соотношений, нетрудно восстановить состав первоначального продукта гидрогенизации изопрена, принимая в расчет, что при гидрогенизации на 50% (или, что то же, при присоединении одной молекулы водорода) количества образовавшегося изопентана и не прореагировавшего изопрена между собой равны. Состав этот таков:[1]

Таблица 5

	Количество компонентов (в %)
Изопрен	30
Изопентан	30
Изопропилэтилен	12
Несимметричный метилэтилэтилен	13
Триметилэтилен	15
Сумма	100

В приведенном выше материале мы принимаем, что на кривых *2* и *3* (рис. 3) первый участок принадлежит изопропилэтилену, а последний — триметилэтилену. Делая такое заключение, мы опираемся на правило, данное нами в первой статье. Именно: при гидрогенизации смеси производных этилена различных степеней замещения в первую очередь гидрогенизируется однозамещенный этилен, за ним следует двузамещенный, далее трехзамещенный и, наконец, четырехзамещенный.

Для контроля мы поставили два опыта: гидрогенизация нашего продукта вместе с изопропилэтиленом и гидрогенизация его с триметилэтиленом.

Опыт 1. Навеска исследуемого продукта 1.8053 г, на что требуется 351.5 см^3 H_2 (20°, 760 мм), принимая, что в исследуемом продукте амиленов — 56.7% (табл. 4).

[1] В протоколе заседания Отд. химии РФХО от 2 декабря 1926 г. за № 9 приведена по ошибке неправильная таблица этого состава. Приведенные там цифры надо заменить цифрами из табл. 5.

Навеска изопропилэтилена 0.5465 г; на это потребуется 187 см^3 H_2 (20°, 760 мм). В приводимой ниже табл. 6 сопоставлены:

Таблица 6

	Для исследования продукта требуется см^3 H_2	Присоединено см^3 H_2 при гидрогенизации в смеси с изопропилэтиленом
I участок кривой . . .	105	290 [= 105 + 185]
II " " . . .	116	125
III " " . . .	130	134
Сумма	351	549

1) те количества водорода, которые должны для взятой навески отвечать отдельным компонентам исследуемого продукта, согласно данным табл. 4;

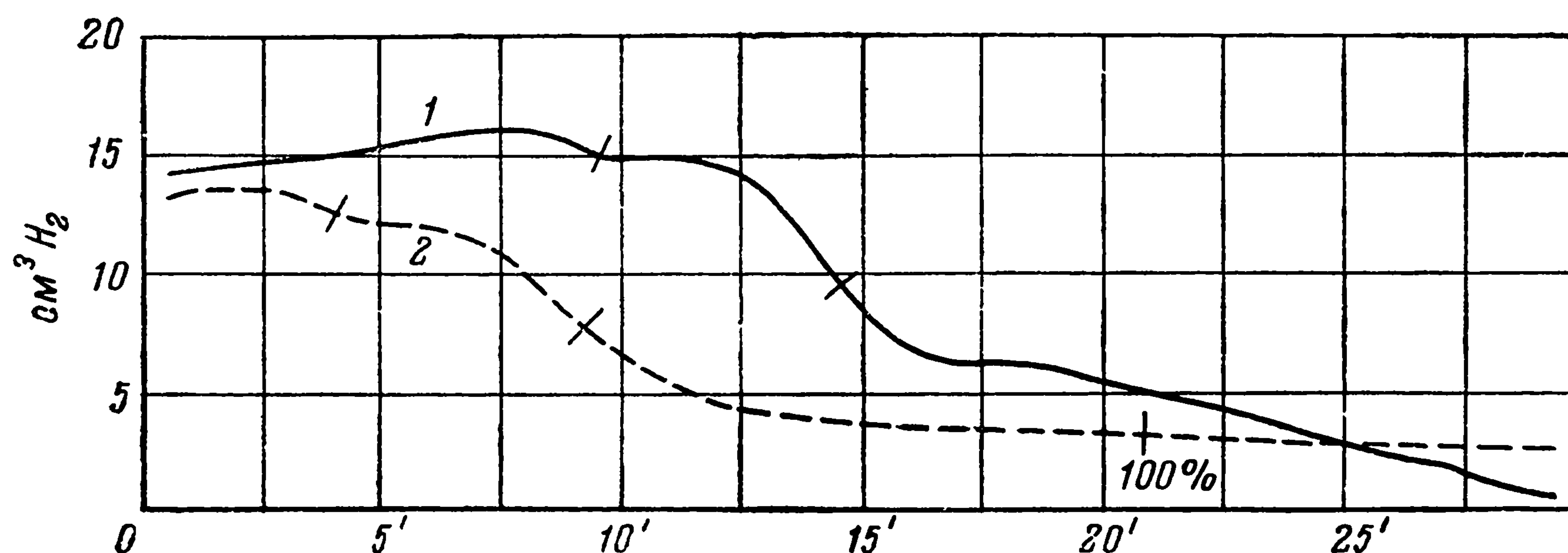


Рис. 4.

2) те количества водорода, которые фактически присоединились при гидрогенизации вместе с изопропилэтиленом. (Подробный числовой материал см. Приложение 6). Кривая гидрогенизации дана на рис. 4, кривая *1*.

Из табл. 6 и кривой *1* на рис. 4 видно, что второй и третий участки кривой остались по величине практически неизменными. Весь прибавленный изопропилэтилен пошел на удлинение первого участка.

Вывод. Первый участок принадлежит изопропилэтилену.

Опыт 2. Гидрогенизация исследуемого продукта в смеси с триметилэтиленом. Навеска исследуемого продукта 1.6931 г. Принимая, что амиленов в навеске 56.7%, надо присоединить 326 см³ H_2 19°, 765 мм). Навеска триметилэтилена 0.4219 г. Для ее насыщения требуется 148 см³ H_2 (19°, 765 мм).

Табл. 7 составлена так же, как и предыдущая.

Таблица 7

	Для исследуемого продукта требуется см³ H_2	Присоединено см³ H_2 при гидрогенизации в смеси с триметилэтиленом
I участок кривой . . .	98	100
II „ „ . . .	107.5	114
III „ „ . . .	120.5	265 [= 120.5 + 145]
Сумма	326	479

Кривая гидрогенизации (*2*) показана на рис. 4. (Подробный числовой материал см. Приложение 7). Из табл. 7 и кривой *2* на рис. 4 видно, что первые два участка остались неизменными. Третий же участок удлинен на величину, которая почти точно отвечает прибавленному триметилэтилену.

Вывод. Третий участок кривой принадлежит триметилэтилену. Средний, следовательно, остается на долю несимметричного метилэтилэтилена.

Исследование гидрогенизации изопрена после критической точки (изопрен, гидрогенизированный на 70%)

В предыдущей главе мы показали, как для смеси амиленов определяется природа отдельных участков кривой гидрогенизации при помощи „метода гидрогенизации смесей“ этиленовых соедине-

ний [см. стр. 317]. Необходимым условием количественного учета компонентов смеси было предварительное удаление оставшегося изопрена.

Определение состава продуктов гидрогенизации изопрена на 70% значительно проще, так как в промежутке между 69—71% присоединенного водорода исчерпывается весь изопрен. Компонентами смеси являются изопентан и амилены. Кривая гидрогенизации изопрена после присоединения 70% водорода, или, что то же, после критической точки (рис. 2), есть кривая гидрогенизации только амиленов, накопившихся в процессе гидрогенизации до критической точки. Поэтому выводы предыдущей главы, касающиеся характеристики отдельных участков кривой, полностью могут быть приложены к этому случаю.

После критической точки изопрен присоединяет около 30% водорода. На кривой гидрогенизации мы имеем три ясно выраженных ветви.

Количества водорода, отвечающие отдельным ветвям кривой, даны выше (табл. 1).

Участок изопропилэтилена отвечает 8.5% водорода, несимметричного метилэтилэтилена — 9% и триметилэтилена — 12.5%. Количества амиленов, соответствующие отдельным участкам, мы получим удвоением процентов присоединенного водорода. Принимая в расчет, что в критической точке компонентами смеси являются только амилены и изопентан, получаем искомый состав [табл. 8].

Таблица 8

	Количество компонентов (в %)
Изопентан	40
Изопропилэтилен	17
Несимметричный метилэтилэтилен	18
Триметилэтилен	25
Сумма	100

Гидрогенизация изопрена в смеси со стандартными производными этилена различных степеней замещения

Гидрогенизация сопряженной системы изопрена представляет в своей первой фазе комплекс реакций, до сих пор лишь частично нами разъясненный. При обсуждении процесса в целом возникает ряд вопросов:

1) отличимы ли на кривых гидрогенизации те участки, которые отвечают гидрогенизации самой сопряженной системы, во всех случаях, когда сопряженная система гидрогенизируется в смеси с любым этиленовым производным;

2) как отражается на составе продуктов гидрогенизации прибавление стандартных этиленовых производных;

3) какими путями образуется среди продуктов гидрогенизации изопентан и пр.

Для исследования этих вопросов мы изучили гидрогенизацию ряда смесей изопрена с этиленовыми производными.

В качестве стандартов для одно- и несимметрично двузамещенного этиленов мы имели изопропилэтилен и камфен; для трех- и четырехзамещенного — триметилэтилен и тетраметилэтилен. Мы провели четыре опыта.

Опыт 1. Изопрен с изопропилэтиленом. Навеска изопрена 0.6920 г. Для него требуется (14°, 770 мм) 473 см^3 H_2. Навеска изопропилэтилена 0.8900 г. Для него требуется (14°, 770 мм) 295 см^3 H_2.

В приведенной ниже табл. 9 сопоставлены:

1) те количества водорода, которые по табл. 1 рассчитаны для четырех участков кривой изопрена при данной навеске;

2) те количества водорода, которые фактически присоединились при гидрогенизации изопрена в смеси с изопропилэтиленом. (Подробный числовой материал см. Приложение 8).

Кривая приведена на рис. 5 (кривая *1*); из рассмотрения кривой и табл. 9 видно, что прибавленный изопропилэтилен гидрогенизируется на втором участке кривой.

Таблица 9

	Для отдельных участков изопрена требуется см³ H_2	Присоединено см³ H_2 при гидрогенизации в смеси с изопропилэтиленом
I участок кривой . . .	331	326
II " " . . .	38	327 = (38 + 289)
III " " . . .	43	47
IV " " . . .	62	58.5
Сумма	474	758.5

При рассмотрении кривой необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство. Граница между первым и вторым участками, или, другими словами, положение критической точки, не может быть отмечена с резкой определенностью. Расплывчатость этой границы, может быть, указывает на то, что при больших количествах прибавленного однозамещенного этилена он частично гидрогенизируется одновременно с сопряженной системой.

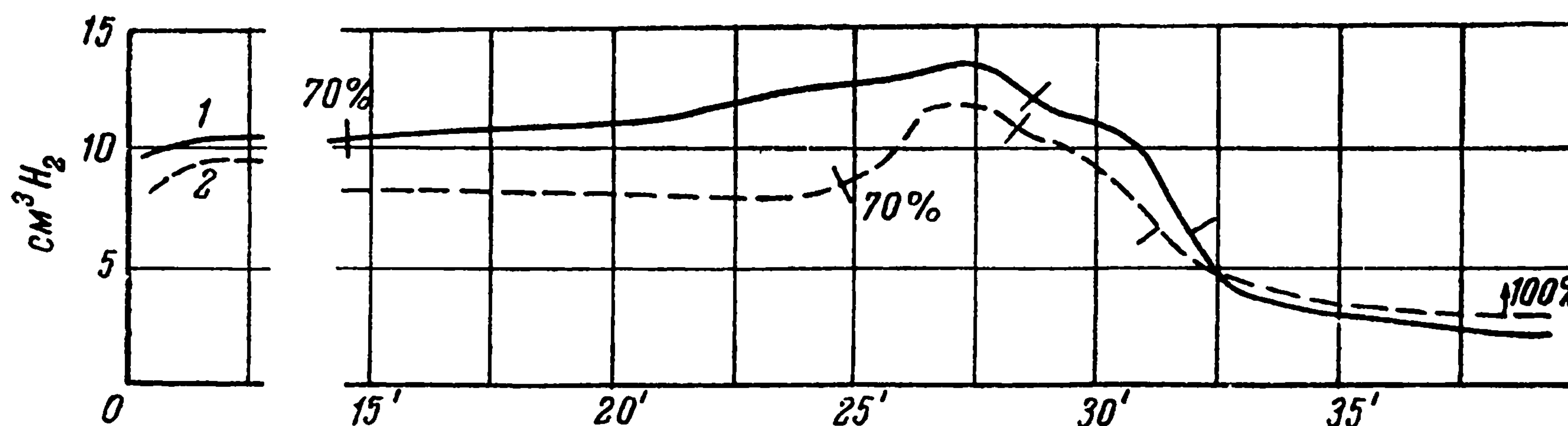


Рис. 5.

Опыт 2. Гидрогенизация изопрена совместно с камфеном (стандарт для двузамещенного несимметричного этилена). Навеска изопрена 0.6310 г; для него требуется 448 см³ H_2 (17°, 750 мм). Камфена 1.1320 г; для него требуется 200 см³ H_2 (17°, 750 мм).

Табл. 10 составлена так же, как и табл. 9. (Подробный числовой материал см. Приложение 9). Кривая гидрогенизации этой

смеси дана на рис. 6 (кривая *1*). Из рассмотрения кривой, а также табл. 10 следует, что весь прибавленный камфен (несимметрично двузамещенный стандарт) гидрогенизируется на предпоследнем участке вместе с несимметричным метилэтилэтиленом.

Таблица 10

	Для отдельных участков изопрена требуется см^3 H_2	Присоединено см^3 H_2 при гидрогенизации в смеси с камфеном
I участок кривой . . .	313	305
II » » . . .	40.5	46
III » » . . .	40.5	241 = (200 + 41)
IV » » . . .	54	46
Сумма	448	638

Опыт 3. Гидрогенизация изопрена в смеси с триметилэтиленом. Навеска изопрена 0.8543 г; для него требуется 594 см^3 (16°, 755 мм). Навеска триметилэтилена 0.4780 г; для него надо 163 см^3 H_2 (16°, 755 мм).

Табл. 11 составлена так же, как и две предыдущие. (Подробный числовой материал см. Приложение 10).

Таблица 11

	Для отдельных участков изопрена требуется см^3 H_2	Присоединено см^3 H_2 при гидрогенизации изопрена в смеси с триметилэтиленом
I участок кривой . . .	416	415.5
II » » . . .	53.5	56.25
III » » . . .	59.5	63.25
IV » » . . .	65	222 = (65 + 157)
Сумма	594	757

Кривая для этой смеси дана на рис. 5 (кривая *2*). Первые три участка сохранили нормальную величину; лишь четвертый участок удлинен как раз на столько, сколько отвечает прибавленному триметилэти-

лену. На кривой мы имеем точку, помеченную значком $100^0/_0$. Здесь кончилась бы гидрогенизация чистого изопрена.

Опыт 4. Изопрен в смеси с тетраметилэтиленом. (Числовой материал см. Приложение 11).

На кривой этой пары (рис. 6) мы имеем все те участки, что характерны для чистого изопрена. Они имеют нормальную величину; все изломы, однако, выражены особенно резко. Весь изопрен гидрогенизируется впереди. Отчетливо виден излом, где кончился

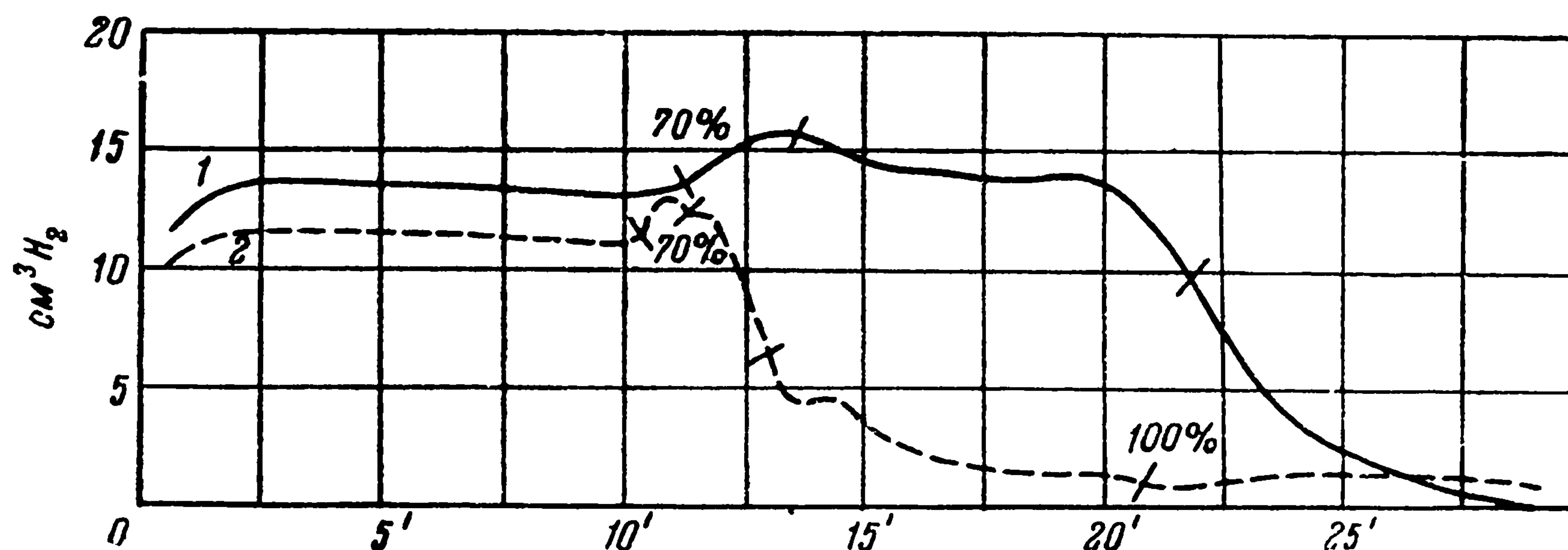


Рис. 6.

изопрен (черта с обозначением $100^0/_0$) и начался тетраметилэтилен.

Общий вывод, который мы можем сделать из приведенных выше четырех опытов, тот, что прибавленные к изопрену этиленовые производные различных степеней замещения не гидрогенизируются до критической точки, а подобно амиленам, возникающим в самом процессе, ждут своей очереди и вступают в реакцию после критической точки, на том месте, которое определяется степенью замещения данного этилена. Опыт 1 позволяет думать, что однозамещенный этилен, повидимому, частично гидрогенизируется одновременно с сопряженной системой.

Остальные выводы из этих опытов будут сделаны при рассмотрении приводимой ниже диаграммы гидрогенизации изопрена.

Общий обзор гидрогенизации изопрена

Сопоставление результатов, полученных по исследованию продуктов гидрогенизации на 25, 50 и 70%, приведено в табл. 12.

Таблица 12

	25% H_2	50% H_2	70% H_2
Изопрен	64.5% (63.9%)[1]	30%	0%
Изопентан	14.5	30	40
Изопропилэтилен	3.3 } 21%	12 } 40%	17 } 60%
Несимметричный метилэтилэтилен	3.4	13	18
Триметилэтилен	14.3	15	25
Сумма	100%	100%	100%

Данные табл. 12 положены в основу диаграммы гидрогенизации изопрена, представленной на рис. 7.

Рассмотрение диаграммы нам позволит глубже проникнуть в сущность изучаемого процесса.

Экспериментально полученные точки кривой, выражающей количество изопрена, лежат почти точно на прямой, соединяющей конечную точку оси ординат (100%) с критической точкой, лежащей на оси асбцисс (70% H_2). Отсюда следует, что убыль изопрена течет пропорционально количеству затраченного водорода до конца процесса.

Кривая роста суммы амиленов и кривая роста изопентана вплоть до критической точки являются прямыми, так как экспериментальные точки с нулевой точкой системы координат лежат на практически прямых линиях.

Это обстоятельство указывает на тот существенный факт, что не только накопление амиленов, но и накопление изопентана имеет место с самого начала процесса.

[1] Цифра в скобках получена при определении количества изопрена весовым способом в виде соединения с SO_2.

Накопление обоих этих компонентов строго пропорционально затраченному водороду вплоть до критической точки. В этой точке обе кривые имеют излом. Количество амиленов начинает убывать вплоть до нуля, а количество изопентана продолжает расти, но уже по другому закону, вплоть до полного превращения всех компонентов в изопентан.

Диаграмма указывает на то, что изопентан начинает образовываться с самого начала процесса гидрогенизации изопрена, но она

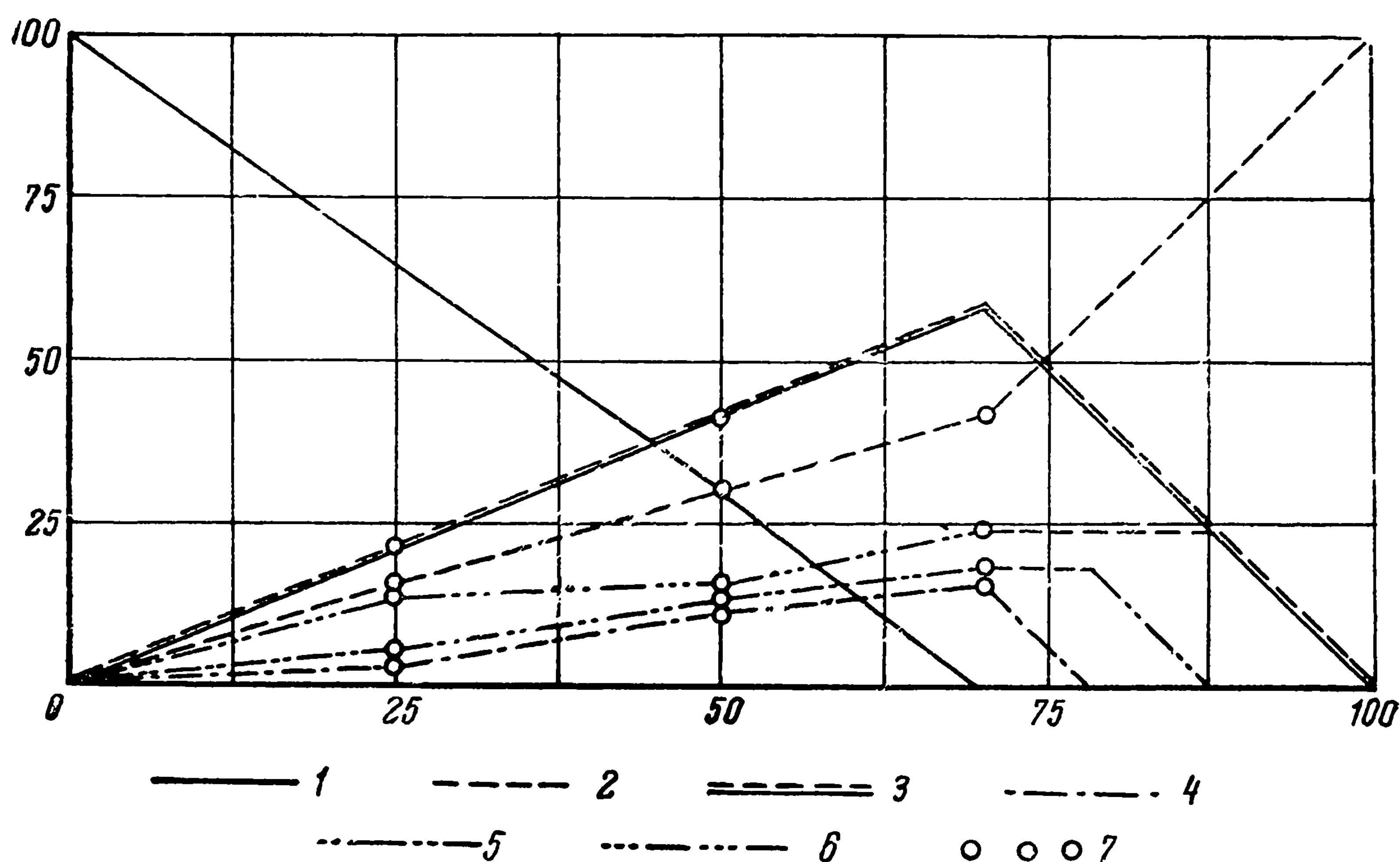


Рис. 7.

По оси абсцисс отложено количество присоединенного водорода (в %), а *по оси ординат* — количество различных компонентов (в %). *1* — изопрен; *2* — изопентан; *3* — сумма амиленов; *4* — изопропилэтилен; *5* — несимметричный метилэтилэтилен; *6* — триметилэтилен; *7* — экспериментально полученные количества компонентов.

не дает ответа на вопрос, имеющий существенное значение, — каков путь образования изопентана. Что касается изопентана, который образуется во второй части процесса, после критической точки, то совершенно ясно, что здесь изопентан образуется на счет амиленов, накопившихся до критической точки. Однако совсем неясно, каково происхождение изопентана, образующегося в первой фазе процесса.

Мы можем итти путем допущений.

I допущение. Изопентан образуется на счет амиленов, возникающих в результате присоединения одной молекулы водорода к изопрену. При этом участие в образовании изопентана могут принимать или только один какой-либо амилен, или все вместе в одинаковой или разной степенях.

Относительно этого допущения мы можем с уверенностью утверждать, что изопентан не образуется ни на счет несимметричного метилэтилэтилена, ни на счет триметилэтилена. Это прежде всего потому, что гидрогенизация этих двух амиленов при наличии изопропилэтилена, который как однозамещенный в смеси гидрогенизируется первым, мало вероятна. Приведенный выше экспериментальный материал вполне это подтверждает.

В самом деле, в случае гидрогенизации изопрена в смеси с триметилэтиленом прибавленный триметилэтилен не гидрогенизируется ранее критической точки, а ждет своей очереди и гидрогенизируется в самом конце процесса вместе с триметилэтиленом, возникшим в самом процессе. Это показывает подсчет водорода, присоединенного на каждом участке кривой (рис. 5, кривая *2*; Приложение 10, а также табл. 11). Итак, прибавление триметилэтилена не увеличивает количества изопентана до критической точки.

Совершенно тот же результат мы получим, прибавив к изопрену какой-либо несимметричный двузамещенный этилен. Мы прибавили камфен (рис. 6, кривая *1*; табл. 10; Приложение 9). Как показывает кривая гидрогенизации этой смеси, весь несимметричный метилэтилэтилен и весь камфен гидрогенизируются после критической точки. Что касается изопропилэтилена, то мы не можем категорически отрицать возможность частичного образования изопентана на счет этого амилена. Как видно на кривой *1* рис. 5 (см. Приложение 8), прибавленный к изопрену изопропилэтилен гидрогенизируется, как ему и полагается, во второй части кривой, но переход через критическую точку к участку, принадлежащему изопропилэтилену, очень расплывчат. Здесь возможна частичная гидрогенизация изопропилэтилена до критической точки.[1]

[1] Однако то обстоятельство, что и при гидрогенизации тех сопряженных

II допущение. Изопентан образуется из изопрена в один прием, присоединяя сразу две молекулы водорода, или некоторые частицы изопрена присоединяют сначала одну молекулу водорода с некоторой скоростью и, не успев еще окончательно притти в равновесие, присоединяют вторую молекулу водорода с большей скоростью, чем первую, т. е. практически моментально.

В этом случае мы имели бы для части молекул процесс, аналогичный тому, который имеет место при гидрогенизации бензола.

Другая часть молекул изопрена, успевая притти в равновесие после присоединения одной молекулы водорода, сохраняется до критической точки в форме амиленов.

Против II допущения мы не можем найти возражений, но не можем в данный момент и обосновать его.

Мы считаем вопрос о путях образования изопентана до критической точки открытым [8].

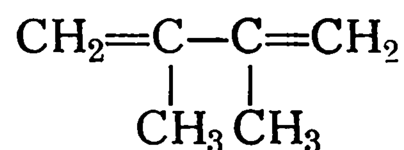
Нам остается осветить только еще одну сторону процесса, представленного на диаграмме, — это вопрос об относительных количествах отдельных амиленов, образующихся при гидрогенизации.

Кривые отдельных амиленов, как видно из диаграммы, значительно отклоняются от прямолинейности. Это тем более неожиданно, что сумма трех амиленов выражается удивительно правильной прямой.

При 25% присоединенного водорода количество образовавшегося триметилэтилена в четыре с лишком раза больше каждого из двух других амиленов, тогда как в середине процесса (50% H_2) коли-

---

систем, которые не дают начала однозамещенным этиленам, все же образуются с самого начала насыщенные молекулы в должном количестве, напр., у диизопропенила



говорит за то, что вполне насыщенные молекулы могли бы образоваться на счет любого этиленового соединения (возникшего в процессе), которое в смеси образовавшихся непредельных веществ гидрогенизируется первым.

чество триметилэтилена только на 13% превышает количество несимметричного метилэтилена и на 20% — количество изопропилэтилена. Эти соотношения сохраняются далее без значительных изменений до критической точки (табл. 12).

Мы склонны думать, что это явление обусловлено изомеризацией в триметилэтилен двух других амиленов. Вероятнее всего этот вторичный процесс вызывается действием SO_2 при удалении сопряженной системы из смеси углеводородов.

Во всяком случае мы замечаем, что триметилэтилена относительно больше обнаружено в тех случаях, когда смесь углеводородов выдерживалась с SO_2 дольше. Об этом мы упоминали выше.

Прямой опыт показал нам наличие изомеризации под влиянием сернистого ангидрида. Мы приготовили смесь амиленов разложением паров амилового спирта брожения окисью алюминия при 400°. Амилены были гидрогенизированы; из величины участков кривой гидрогенизации мы получили процентное содержание триметилэтилена в смеси амиленов. Смесь амиленов была насыщена SO_2 при 0°, запаяна и для ускорения процесса подвергнута нагреву при 100° в течение 3 суток. Отмытые от SO_2 и перегнанные над металлическим натрием амилены прогидрогенизированы, и по кривой определено содержание триметилэтилена.

В табл. 13 сведены результаты.

Таблица 13

	Амилены до изомеризации	Амилены после нагрева с SO_2
Изопропилэтилен . . . . . Несимметричный метилэтилэтилен	73%	59%
Триметилэтилен	27	41

Табл. 13 показывает наличие изомеризации в сторону образования триметилэтилена. В связи с изложенным является вопрос, каков же первичный нормальный состав амиленов, получающихся в результате гидрогенизации изопрена? За таковой мы должны

признать состав амиленов в критической точке (70% H_2), приведенный выше в последнем столбце табл. 13. Эти амилены не подвергались обработке SO_2.

Состав же амиленов, полученных из изопрена, гидрогенизированного на 25 и 50%, надо считать в большей или меньшей степени искаженным.

ВЫВОДЫ

1. Исследование каталитической гидрогенизации сопряженных систем дает возможность разделить их по отношению к этой реакции на четыре типа.

I тип. Первая молекула водорода присоединяется исключительно в положение 1,4. Вторая молекула водорода с другой (большей или меньшей) скоростью присоединяется в положение 2,3. Кривые гидрогенизации этого типа имеют резкий перелом, отвечающий присоединению одной молекулы водорода.

II тип. Присоединение водорода идет по всем возможным направлениям 1,2; 3,4 и 1,4 и далее до вполне насыщенного соединения одновременно. Сопряженная система исчезает не с концом присоединения первой молекулы, как в первом типе, а значительно позже. Момент исчезновения сопряженной системы мы называем критической точкой гидрогенизации сопряженной системы. Кривая гидрогенизации этого типа имеет сложную форму: до критической точки — это горизонтальная линия; после критической точки имеется несколько участков, отвечающих гидрогенизации тех этиленовых, которые образовались при частичной гидрогенизации молекул до критической точки.

III тип. Молекула сопряженной системы присоединяет сразу две молекулы водорода, переходя в насыщенную форму. Кривые этого типа напоминают кривые одноэтиленовых производных.

IV тип. Присоединение водорода направляется исключительно в положение 1,2 и 3,4 или, что то же, двойные связи сопряженной системы гидрогенизируются независимо. Кривые гидрогенизации этого типа имеют различную форму в зависимости от равноценности или неравноценности отдельных связей по степени замещения.

2. Процесс гидрогенизации изопрена распадается на две фазы, разделяемые критической точкой гидрогенизации изопрена.

3. В первой фазе, текущей с постоянной скоростью, суммируется несколько одновременно происходящих процессов: присоединение одной молекулы водорода на одну молекулу изопрена по всем возможным направлениям: 1,2; 3,4; 1,4. Это ведет к образованию трех амиленов: изопропилэтилена, несимметричного метилэтилэтилена и триметилэтилена. Одновременно идет образование изопентана, генезис которого не вполне выяснен.

4. Первая фаза оканчивается критической точкой, совпадающей с присоединением 70% водорода, необходимого для полного насыщения изопрена. В этот момент исчерпан весь изопрен.

5. Во второй фазе гидрогенизируются накопившиеся в первой фазе амилены. Они гидрогенизируются в таком порядке: сначала — изопропилэтилен, потом, с меньшей скоростью, метилэтилэтилен и, наконец, триметилэтилен.

6. Кривая гидрогенизации изопрена в первой фазе имеет горизонтальную часть, которая в критической точке изламывается кверху, переходя к большей скорости процесса. Во второй фазе кривая имеет три более или менее горизонтальных участка, отвечающих перечисленным в пункте 3 амиленам.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1

ИЗОПРЕН

Навеска изопрена 4.2390 г. Для этой навески требуется 2910 см^3 H_2 (11°, 760 мм), присоединилось 2850 см^3 H_2. Pt — 0.25 г, спирта 35 см^3. Температура ванны 10.5°.

Количество H_2, поглощенного в 0.5 минуты: первые 135 отсчетов указывают на постоянную скорость: на этом промежутке скорость упала с 17.25 см^3 H_2 в 0.5 минуты до 16.25 см^3 H_2. Для второй части кривой даем отсчеты, начиная с 136 отсчета: 16.5, 16.5,[1] 19.5, 18.5, 18.5, 19, 19.5, 19.5, 19.5, 20.5, 19.5, 17.5,

[1] Поперечными чертами |, ||, |||, |||| отделяюся количества водорода, отвечающие отдельным участкам кривых.

18, 18.5, 18, || 17.5, 16.5, 17, 16.5, 16, 16.5, 16, 15, 15.5, 15.5, 14.5, 15, 13, 13, 11, 11, ||| 10, 9, 9.5, 8, 9, 8.75, 8, 8, 8.5, 7.5, 7.5, 7.5, 7.75, 7, 7.25, 7, 6.75, 6.5, 7, 6, 5.75, 6, 6.25, 5.5, 5, 5.25, 5.25, 5, 4.75, 4.75, 4.5, 3.75, 4.25, 4.25, 3.75, 3, 3.25, 3, 2.75, 2.75, 2.5, 2.5, 2, 2, 1.5, 1.75, 1.75, 1.5, 1, 0.5, 0.75, 0.5, 0.25.

2

ИЗОПРЕН

Навеска изопрена 0.875 г. Для этой навески требуется 530 см^3 H_2 (15°, 760 мм), присоединилось 525 см^3 H_2. Pt — 0.2 г, спирта — 20 см^3. Температура ванны 13.75°.

Количество H_2, поглощенного в 0.5 минуты: 10.75, 11.25, 11, 11, 11.5, 11.5, 11.5, 11.75, 11.5, 11.5, 11.25, 11.5, 11.25, 11.5, 11.25, 11.25, 11, 11.25, 11, 11, 11.25, 11, 11.25, 11, 11, 11.5, 11, 11, 11.5, 11.25, | 11.5, 11.75, 12, 12, || 11.75, 11.5, 11, 10.5, 9, ||| 7, 6, 5, 5.5, 4.5, 5, 4.5, 3.5, 3.5, 3.5, 2.5, 2, 1.75, 1.25, 1, 0.75, 0.75, 0.75, 0.5.

За последующие 20 м. присоединилось еще 12 см^3 H_2.

3

ПРОДУКТ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА НА 25%, ОСВОБОЖДЕННЫЙ ОТ ИЗОПРЕНА ПРИ ПОМОЩИ SO_2

Навеска углеводородов 0.85 г. Для нее потребовалось бы (18°, 758 мм) 293 см^3 H_2, если бы она целиком состояла из амиленов. Присоединилось 173 см^3 H_2. Pt — 0.1 г, спирта — 35 см^3. Температура ванны 0°.

Количество H_2, поглощенного в 0.5 минуты: 7, 7.75, 6.75, | 7, 6.5, 6.25, 5.75, 4.75, || 4, 3.25, 3, 2.75, 2.5, 2, 2.5, 1.5, 2.25, 1.25, 1, 1.5, 0.75, 1.25, 1.25, 1.5, 1, 0.75, 1.25, 0.75, 1, 1, 0.75, 0.75.

За последующие 2 ч. 40 м. присоединилось еще 83 см^3 H_2.

4

ПРОДУКТ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА НА 25%, ОСВОБОЖДЕННЫЙ ОТ ИЗОПРЕНА ПРИ ПОМОЩИ SO_2

Навеска углеводородов 1.090 г. Для этой навески (17°, 750 мм) потребовалось бы 375 см^3 H_2, если бы она состояла только из амиленов. Присоединилось 230 см^3 H_2. Pt — 0.1 г, спирта — 30 см^3. Температура ванны 0°.

Количество H_2, поглощенного в 0.5 минуты: 9, 9, 9, | 8.25, 8.75, 5.5, 4, 3.25, || 3.25, 3.25, 2.25, 2.5, 2.25, 1.75, 2.5, 1.5, 2, 1.75, 2.25, 2.25, 1.5, 1.75.

1.25, 1.5, 2, 1.75, 1.75, 1.75, 1.25, 1, 1.75, 1.75, 1.75, 2.25, 1.5, 1.5, 1.25, 1.25, 1.25, 1.75, 1.25, 1.25, 1, 1.25, 1.25.

За последующие 1 ч. 41 м. присоединилось еще 104 см^3 H_2.

5

ПРОДУКТ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА НА 50%, ОСВОБОЖДЕННЫЙ ОТ ИЗОПРЕНА ПРИ ПОМОЩИ SO_2

Навеска углеводорода 1.811 г. На эту навеску, считая ее состоящей только из амиленов, необходимо 637.5 см^3 H_2 (20°, 742 мм). Pt — 0.3 г, спирта — 15 см^3. Температура ванны 17.75°.

Количество H_2, поглощенного в 0.5 минуты: 15, 15, 15.25, 15.25, 15, 15.75, 13.75, 14.5, | 14, 13.25, 13.25, 13, 12.75, 12, 11.25, 10.5, 8.75, 7.5, || 6, 6, 5.25, 5, 5.25, 5, 4.5, 4.5, 5.5, 4, 4, 4, 3.75, 3.75, 4, 3.5, 3, 3.25, 3.25, 3, 2.5, 2.5, 2.75, 2.25, 2.5, 2.25, 1.75, 2.25, 1.5, 1.75, 1.75, 1.5, 1.5, 1, 1.25, 1, 1, 1, 1, 1, 0.75, 0.75, 0.75, 0.25, 0.5, 0.5.

Всего присоединилось 361 см^3 H_2.

6

ПРОДУКТ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА НА 50% С ИЗОПРОПИЛЭТИЛЕНОМ

Навеска продукта гидрогенизации изопрена на 50% 1.8053 г. Для этой навески (20°, 760 мм) требуется 351.5 см^3 H_2, считая, что в этом веществе содержится 56.7% амиленов.

Навеска изопропилэтилена 0.5465 г. Для него (20°, 760 мм) требуется 187.5 см^3 H_2. Pt — 0.25 г, спирта — 30 см^3. Температура ванны 0°.

Количество H_2, поглощенного в 0.5 минуты: 14, 14.5, 15, 14.5, 14, 15, 13.75, 15, 14.5, 15.25, 15, 14.5, 15.5, 15.75, 15.25, 15.75, 15.5, 15, | 15.25, 15.25, 15.25, 14.5, 14.5, 14, 13.5, 11.5, 10.75, || 9.5, 8, 7.75, 6.75, 6.25, 6.5, 5.75, 6, 6, 6, 5.5, 5, 5, 4.75, 5, 4.75, 4, 3.75, 3.75, 3.5, 3.25, 3, 2.25, 2.5, 2, 1.5, 1.5, 1.25, 1, 0.75, 0.75, 0.5, 0.25.

Всего присоединилось 541 см^3 H_2.

7

ПРОДУКТ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА НА 50% С ТРИМЕТИЛЭТИЛЕНОМ

Навеска продукта гидрогенизации изопрена на 50% 1.6931 г. Для нее требуется (19°, 765 мм) 326 см^3 H_2, считая, что эта смесь углеводородов содержит амиленов 56.7%, триметилэтилена 0.4219 г. Для нее требуется (19°, 765 мм) 148 см^3 H_2. Pt — 0.25 г, спирта — 30 см^3. Температура ванны 16.5°.

Количество H_2, поглощенного в 0.5 минуты: 13, 13.75, 13.75, 13.5, 14, 13, 13, 12.25, | 12.75, 12, 12, 11.5, 12, 11, 10, 10.25, 9, || 8, 8, 6, 6, 5.75, 5.5, 3.25, 5, 4.25, 3.75, 4.25, 3.25, 4.25, 3.75, 3.75, 3.5, 3.5, 3.75, 3.25, 3.5, 3.25, 3.5, 3, 4, 3.75, 3.5, 2.75, 3.5, 3.5, 2.75, 3.25, 3.25, 2.5, 3, 2.5, 3, 2.75, 3, 2.25, 2.75, 3, 1.75, 1.5, 3.5, 2, 2.25, 2.5, 2.5, 1.75, 2.25, 1.5, 2.5, 2, 2.5, 1.75, 1.75, 1.5, 1.75, 1.75.

Всего присоединилось 479 см^3 H_2.

8

ИЗОПРЕН С ИЗОПРОПИЛЭТИЛЕНОМ

Навеска изопрена 0.6920 г. Для него требуется (14°, 770 мм) 473 см^3 H_2. Навеска изопропилэтилена 0.8900 г. Для него требуется (14°, 770 мм) 295 см^3 H_2. Pt — 0.2 г, спирта — 15 см^3. Температура ванны 12.25°.

Количество H_2, поглощенного в 0.5 минуты: 14.5, 10, 10, 10.25, 9.5, 9.5, 10.25, 9.75, 10, 10, 9.75, 10.25, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 9.75, 10, 10.25, 10, 10, 10, 10, 10.5, 10, 10, 10.5, 10.25, 10.25, 10.5, | 10.5, 10.5, 10.25, 10.5, 10, 10.75, 10, 10.75, 10.75, 10.75, 10.5, 10.75, 10.75, 11.5, 10.75, 11.25, 11.5, 11.5, 12, 12, 11.75, 12.25, 11.75, 12.75, 12.5, 13, 12.25, 12.25, 11, || 10.75, 10.25, 9.75, 9.25, 7, ||| 5.25, 4.25, 3.5, 3, 2.75, 3, 2.25, 3, 2, 2.25, 2.25, 2, 2, 2, 1.75, 0.75, 1.25, 1.25, 1, 1.25, 1, 1, 1, 1, 0.25, 0.75.

За последующие 40 м. присоединилось еще 15 см^3 H_2.

Всего присоединилось 471 см^3 H_2.

9

ИЗОПРЕН С КАМФЕНОМ

Навеска изопрена 0.631 г. Для него требуется (17°, 750 мм) 448 см^3 H_2.

Навеска камфена 1.320 г. Для него требуется (17°, 750 мм) 200 см^3 H_2. Pt — 0.2 г, спирта — 15 см^3. Температура ванны 15.5°.

Количество H_2, поглощенного в 0.5 минуты: 11.5, 12.75, 13.25, 13.5, 13.25, 13.5, 13.75, 13.75, 13, 13.5, 13.5, 13, 13.5, 13.5, 13, 13, 13.5, 13.25, 13.5, 13.5, 13.75, 13.5, 13.75, | 15, 15, 15, || 15.75, 15.25, 15.25, 15, 14.75, 14.5, 15, 14.5, 14.25, 13.75, 14, 14, 13.5, 13.5, 12.75, 11.75, 11.5, ||| 9.5, 7.75, 5.75, 4.75, 3.5, 3.25, 2.25, 2, 1.75, 1, 1, 1, 1.5, 0.5.

Всего поглотилось 638 см^3 H_2.

10

ИЗОПРЕН С ТРИМЕТИЛЭТИЛЕНОМ

Навеска изопрена 0.8543 г. Для него нужно (16°, 755 мм) 594 см^3 H_2. Навеска триметилэтилена 0.4780 г. Для него требуется (16°, 755 мм) 163 см^3 H_2. Pt — 0.2 г, спирта — 15 см^3. Температура ванны 13°.

Количество H_2, поглощенного в 0.5 минуты: 8.25, 9, 9, 9.5, 9.5, 9.5, 9.25, 9.75, 9, 9.25, 8.75, 9.25, 9.25, 9, 9, 8.75, 9, 8.75, 8.75, 8.5, 8.75, 8.75, 8, 8.5, 8.25, 8.5, 8.25, 7.75, 8.25, 8.25, 7.75, 8.25, 8.25, 7.75, 8, 7.75, 8.25, 8, 8, 7.75, 8, 7.75, 7.75, 8, 8, 7.75, 8.25, 7.5, 8.5, 8.5, 9, 10, 11.75, 11, 11, 10.75, | 10, 10.5, 9.25, 8.25, 8.5, 7.25, || 5.75, 5.25, 5, 4.5, 3.5, 3.75, 3.75, 3.5, 3.25, 3.25, 3.25, 3.25, 3.25, 3, 3.25, ||| 3, 3, 2.75, 3, 3, 2.75, 2.5, 3, 2.5, 2.75, 2.75, 2.75, 2.75, 2.5, 2.5, 2.5, 2.25, 2.5, 2.25, 2.25, 2.25, 2.5, 2, 2, 2.25, 2, 2.25, 1.75, 2, 1.75, 2.25, 1.5, 1.25, 2.5, 1.75, 1.5, 1.75, 1.75, 1.5, 1.5, 1.5, 1.75, 1.75, 1.25, 1.25, 1.5, 1.5, 1.25, 1.5, 1.25, 1.5, 1, 1, 1.5, 1.25, 1, 1, 1.25, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 0.75, 1.25, 0.75, 1, 0.75, 0.75, 1.2, 0.75, 0.5.

За последующие 25 м. поглотилось еще 24 см^3 H_2.

Всего поглотилось 755 см^3 H_2.

11

ИЗОПРЕН С ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНОМ

Навеска изопрена 0.4570 г. Для него требуется (17°, 748 мм) 324 см^3 H_2. Навеска тетраметилэтилена 0.2896 г. Для него надо (17°, 748 мм) 83 см^3 H_2. Pt — 0.2 г, спирта — 15 см^3. Температура ванны 16.25°.

Количество H_2, поглощенного в 0.5 минуты: 10, 10.25, 11.25, 11.75, 11.5, 11, 11.5, 11, 11.5, 11, 11, 11.5, 11.25, 11, 11, 11.25, 11, 11, 11, | 11.25, 13, || 12.5, 12.75, 10.75, 9.25, ||| 5.5, 4.25, 4.5, 4.5, 3.5, 3, 2.75, 2.25, 2.5, 2, 1.75, 1.75, 1.5, 1.5, 1.5, |||| 1.25, 1, 1, 1.

За последующие 67 м. присоединилось еще 71.7 см^3 H_2.

Всего присоединилось 400 см^3 H_2.

9
ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Статья III
ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ [1]

(Совместно с *А. И. Якубчик*)

В предыдущей статье[1] [2] мы приняли классификацию сопряженных систем, основанную на их отношении к реакции каталитического присоединения водорода. Мы различили четыре типа сопряженных систем. Изучение их мы начали с наиболее сложного II типа. Мы подробно изучили процесс гидрогенизации изопрена и на нем показали, как из небольшого числа хорошо подобранных экспериментальных данных можно построить диаграмму процесса в целом.

В настоящей статье мы продолжаем заниматься представителями того же II типа сопряженных систем. Мы исследуем гидрогенизацию диизопропенила, дивинила и пиперилена. При исследовании гидрогенизации диизопропенила мы поставили себе задачей на этом объекте показать приложимость той диаграммы процесса, которую мы разработали в предыдущей статье на примере изопрена, ко всему II нашему типу. При этом полученные ранее выводы мы дополняем некоторыми существенными чертами.

Считая на этом гидрогенизацию II типа сопряженных систем разъясненной, мы для дивинила и пиперилена ограничиваемся уста-

---

[1] ЖРХО, **59**, 981 (*1927*).

новлением их принадлежности II типу, построением диаграммы процесса в целом и гидрогенизацией их в смеси со стандартными производными этилена различных степеней замещения.

ДИИЗОПРОПЕНИЛ

Диизопропенил получен из пинакона. Раствор пинакона в уксусном ангидриде, взятом в количестве четырех молекул на молекулу пинакона, приливался по каплям в подогреваемый баллон, содержащий небольшое количество уксусного ангидрида, в котором растворено несколько кристаллов фосфорной кислоты. Отгоняется смесь диизопропенила с уксусной кислотой. Выход 85—90%. Свой-

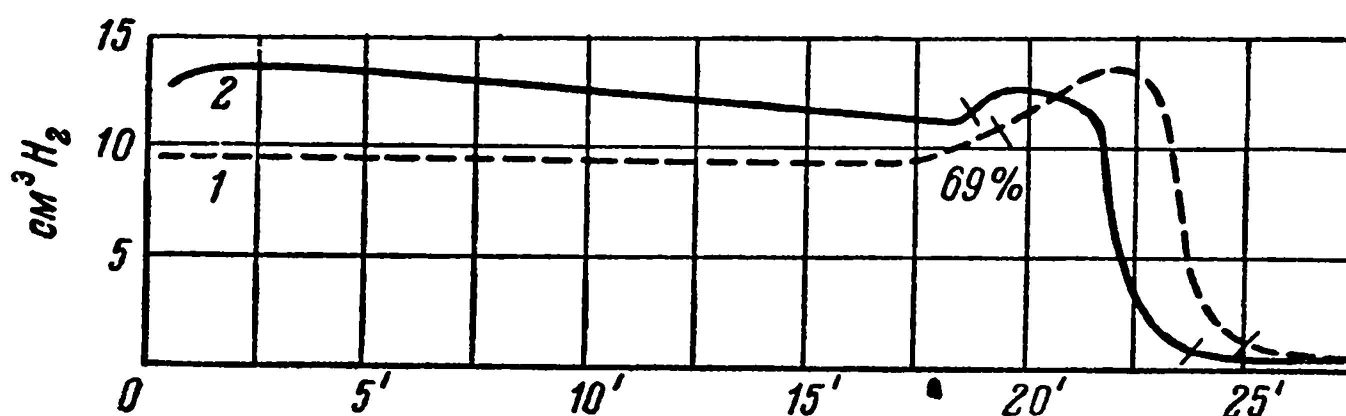


Рис. 1.

ства свежеперемешанного над металлическим натрием диизопропенила: т. кип. 69°, $d_4^{20} = 0.7262$; $d_4^0 = 0.7444$.

Процесс гидрогенизации диизопропенила [рис. 1, кривая *1*] протекает с внешней стороны очень схоже с процессом гидрогенизации изопрена [кривая *2*]: приблизительно та же скорость процесса и тот же общий облик кривой гидрогенизации. С постоянной скоростью присоединяется 68—70% водорода, необходимого для полного насыщения диизопропенила. Конечная точка этого участка, очевидно, является той точкой, которую мы в предыдущей статье условились называть „критической точкой гидрогенизации сопряженной системы“. Здесь исчерпана сопряженная система. За этой точкой кривая изламывается кверху, переходя к большей скорости процесса, и затем весьма круто падает вниз к весьма малой скорости на третьем, и последнем, участке. С этой последней скоростью присоединяется 9% всего водорода.

Таким образом, мы имеем всего три участка. В табл. 1 приведены количества водорода (в $см^3$), отвечающие отдельным участкам[1] (Приложение 1).

Формула диизопропенила

$$\overset{1}{C}H_2=\underset{CH_3}{\overset{2}{C}}-\underset{CH_3}{\overset{3}{C}}=\overset{4}{C}H_2$$

позволяет предвидеть в процессе гидрогенизации такие возможности:

1) присоединение одной молекулы водорода в положение 1,2 или, что то же самое, в положение 3,4; это ведет к образованию несимметричного метилизопропилэтилена;

2) присоединение одной молекулы водорода в положение 1,4, что ведет к образованию тетраметилэтилена;

3) присоединение двух молекул водорода с образованием диизопропила.

Таблица 1

Участки	H_2 (в %)
I	69
II	22
III	9
Сумма . . .	100

В дальнейшем будет показано, что на протяжении второго участка кривой гидрогенизируется несимметричный метилизопропилэтилен, а на протяжении третьего — тетраметилэтилен. Так как мы исходим из однородного диизопропенила, то возникновение этих одноэтиленовых производных, очевидно, имеет место на протяжении первого участка (до критической точки).

Так представляется процесс гидрогенизации диизопропенила при поверхностном рассмотрении кривой гидрогенизации. Для

[1] При количественном учете компонентов смесей по кривым гидрогенизации мы поступаем таким образом: обычно каждому компоненту смеси принадлежит или горизонтальный, или приближающийся к горизонтальному участок кривой; эти основные участки соединены промежуточными (падающими или восходящими) участками, на которых гидрогенизуется смесь двух смежных компонентов. На счет данного компонента мы относим горизонтальный участок и части соседних промежуточных участков, причем последние делились между компонентами пропорционально скоростям гидрогенизации основных горизонтальных участков компонентов. Этим путем произведенное расчленение кривых на наших чертежах обозначено поперечными черточками.

детального исследования процесса мы избрали тот же путь и тот же план, что и при исследовании изопрена.

Исследование процесса гидрогенизации диизопропенила до критической точки

До критической точки присоединяется около 69% водорода. В той фазе процесса, которая отвечает этому участку кривой, возникают одновременно три вещества: несимметричный метилизопропилэтилен, тетраметилэтилен и продукт полного насыщения — диизопропил.

То обстоятельство, что все три вещества образуются одновременно, объясняется тем, что все они связаны общим исходным материалом — диизопропенилом.

Для сложного процесса, выраженного нерасчлененной кривой, исследование побега кривой дает очень мало. Поэтому для исследования процесса до критической точки мы прерывали процесс после присоединения 25, 50 и 69% водорода и полученные при этом продукты исследовали.

Те продукты, которые получились в результате гидрогенизации на 25 и 50%, содержат диизопропенил. При исследовании его необходимо было удалить, что делалось при помощи сернистого ангидрида. Метод количественного осаждения диизопропенила в виде твердого соединения с SO_2 был тот же, что описан при изопрене в предыдущей статье. Освобожденный от диизопропенила продукт гидрогенизации на 25 и 50% исследован далее нашим методом гидрогенизации смесей.

Исследование диизопропенила, гидрогенизированного на 25%

Взято для гидрогенизации 17.4114 г диизопропенила, 0.2 г платиновой черни, 70 см^3 спирта. Температура ванны 16.5°. Для 25% необходимого водорода вычислено и присоединено 2527 см^3 (20°, 760 мм). Отфильтрованный от платины спиртовый раствор насыщен сернистым ангидридом при 0° и запаян. Все застыло в сплошную массу сернистого соединения. Через 8 дней сосуд вскрыт, присо-

единен к холодильнику, и длительной перегонкой на водяной бане из него отогнана жидкая часть в охлажденную до 0° щелочь. Снятый слой углеводородов вновь насыщен сернистым ангидридом. Осадка нет. Перегнанный над металлическим натрием углеводород кипел 58—68°.

Состав углеводородов установлен методом гидрогенизации. Для гидрогенизации взято 2.2385 г вещества. Если бы углеводороды состояли нацело из гексиленов, то требовалось бы 627 см³ H_2 (18°, 770 мм). Фактически присоединено 361 см³ H_2. Это дает для продукта гидрогенизации диизопропенила на 25% состав: гексиленов 57.6% и диизопропила 42.4%. (Подробные числовые данные см. Приложение 2).

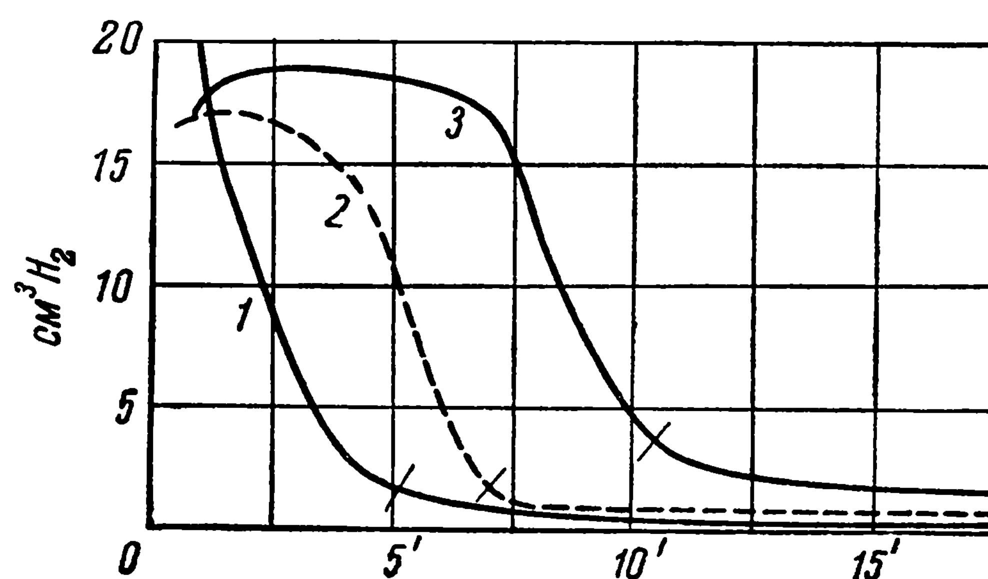


Рис. 2.

Исследуя кривую гидрогенизации (рис. 2, *1*), можно найти и количества отдельных гексиленов. Поперечная черта делит кривую на два участка. Первый из них принадлежит, как будет показано далее, метилизопропилэтилену, а второй — тетраметилэтилену. Подсчет водорода по участкам кривой приводит к величинам, приведенным в табл. 2 в графе „Гидрогенизация на 25%".

Таблица 2

	Гидрогенизация на 25%		Гидрогенизация на 50%	
	присоединено см³ H_2	количество компонентов (в %)	присоединено см³ H_2	количество компонентов (в %)
Несимметричный метилизопропилэтилен	98	15.5 } 57.5	173	38 } 61
Тетраметилэтилен	263	42	105	23
Диизопропил	0	42:5	0	39
Сумма	361	100	278.5	100

По этим данным вычисляется первоначальный состав продукта гидрогенизации диизопропенила на 25%.[1] Он представлен в табл. 3 в графе „25% H_2".

Таблица 3

	Состав продуктов гидрогенизации диизопропенила после присоединения				
	25% H_2		50 % H_2		69% H_2
	экспериментальные данные	данные из диаграммы	экспериментальные данные	данные из диаграммы	экспериментальные данные, положенные в основу диаграмм
Диизопропенил	64.9%	64%	28%	28%	0%
Диизопропил	14.9	14	28	28	38
Несимметричный метилизопропилэтилен	14.8 } 20.2%	16 } 22%	26 } 44%	32 } 44%	45 } 62%
Тетраметилэтилен	5.4	6	18	12	17
Сумма	100%	100%	100%	100%	100%

Исследование диизопропенила, гидрогенизированного на 50%

Для гидрогенизации взято 14.228 г диизопропенила, 0.2 г платиновой черни, 30 $см^3$ спирта. Для 50% необходимого водорода вычислено (19°, 755 мм) и присоединено 4187 $см^3$ H_2. Для удаления оставшейся сопряженной системы продукт гидрогенизации обработан сернистым ангидридом, как описано выше, дважды (4 и 6 суток). Перегнанная над металлическим натрием смесь углеводородов кипела 57—68°.

Состав смеси установлен методом гидрогенизации. Навеска 1.5969 г. На эту навеску, считая ее состоящею нацело из гекси-

[1] При вычислении принято: количество гексиленов x, количество предельного y. Всего углеводорода 100 молекул, водорода — 50 молекул. Отсюда: $x + 2y = 50$; $x : y = 57.5 : 42.5$. Отсюда гексиленов (x) — 20.2%, предельного (y) — 14.9%. Диизопропенила по разности 64.9%.

ленов, потребовалось бы 456.5 $см^3$ H_2. Фактически присоединилось 278.5 $см^3$ H_2. Это дает такой состав смеси: гексиленов 61%, диизопропила 39%. (Подробный числовой материал см. Приложение 3). Состав гексиленов решается рассмотрением кривой гидрогенизации (рис. 2, *2*).

Количества водорода, присоединенные на отдельных участках кривой, дают количества компонентов. Полученные величины даны в табл. 2. Исходя из этих данных, можно восстановить первоначальный состав продукта (до удаления сопряженной системы при помощи SO_2). При этом надо иметь в виду, что при гидрогенизации на 50% количество образовавшегося диизопропила равно количеству оставшегося в смеси диизопропенила. Вычисленный таким образом состав приведен в табл. 3 в столбце „50% H_2".

Чтобы покончить с исследованием продуктов частичной гидрогенизации диизопропенила, нам осталось проконтролировать принадлежность ветвей кривых *1* и *2* (рис. 2) отдельным гексиленам. Мы применили метод гидрогенизации смесей. Чтобы проверить, какой участок принадлежит несимметричному метилизопропилэтилену, мы продукт гидрогенизации на 50%, освобожденный от диизопропенила, гидрогенизировали в смеси со стандартным несимметричным двузамещенным этиленом. Таковым служил камфен.

Навеска исследуемого продукта 4.194 г, на что требуется 810 $см^3$ H_2 (12°, 750 мм), принимая, что в нем содержится 67% гексиленов.[1] Навеска камфена 1.1574 г; для нее требуется 201 $см^3$ H_2. (См. Приложение 4).

В табл. 4 сопоставлены: 1) те количества водорода, которые по расчету отвечают отдельным компонентам исследуемой смеси, и 2) те количества водорода, которые фактически присоединились при гидрогенизации в смеси с камфеном.

Соответствующая кривая *3* дана на рис. 2.

[1] Взятый для этого опыта продукт несколько отличен по составу от приведенного выше в табл. 2. В нем содержится меньше предельного углеводорода, частью отделенного при перегонке. Его состав: предельного — 33%, метилизопропилэтилена — 9%, тетраметилэтилена — 58%.

Таблица 4

	Для исследуемого продукта требуется см³ H_2	Присоединено см³ H_2 при гидрогенизации смеси с камфеном
I участок кривой . . .	108	312 = (108 + 204)
II „ „ . . .	702	Гидрогенизация II участка не доведена до конца за медленностью процесса
Сумма	810	

Из рассмотрения этой кривой и табл. 4 ясно, что камфен гидрогенизируется с первым участком кривой; он оказался удлиненным как раз на величину, отвечающую прибавленному камфену. Вместе с тем разрешен поставленный вопрос: первый участок изучаемых кривых принадлежит несимметричному метилизопропилэтилену, а второй — тетраметилэтилену.

Исследование диизопропенила, гидрогенизированного до критической точки (на 69%)

В предыдущей статье мы указали два способа определения критической точки.

1. На основании рассмотрения кривых гидрогенизации как чистого вещества, так и его смесей критическая точка намечается как переходная от первого ко второму участку кривых. С особенной отчетливостью эта точка намечается на кривой гидрогенизации чистого диизопропенила и на кривых смесей его с триметилэтиленом и тетраметилэтиленом (рис. 5). Она лежит на кривых между 68 и 70% присоединенного водорода; в среднем — при 69%.

2. Второй способ заключается в определении количества диизопропенила (или другого компонента), находящегося налицо в какой-либо момент процесса до его критической точки. Найденное количество диизопропенила дает нам точку на линии диизопропенила на диаграмме процесса (рис. 3). А эта точка, определяя на диаграмме

положение прямой сопряженной системы, определяет положение критической точки как точки пересечения линии сопряженной системы с осью абсцисс.

Удобно определять количество оставшейся сопряженной системы в продукте гидрогенизации на 50%. Для диизопропенила это количество нами определено в 28% (см. табл. 3). На приводимой ниже

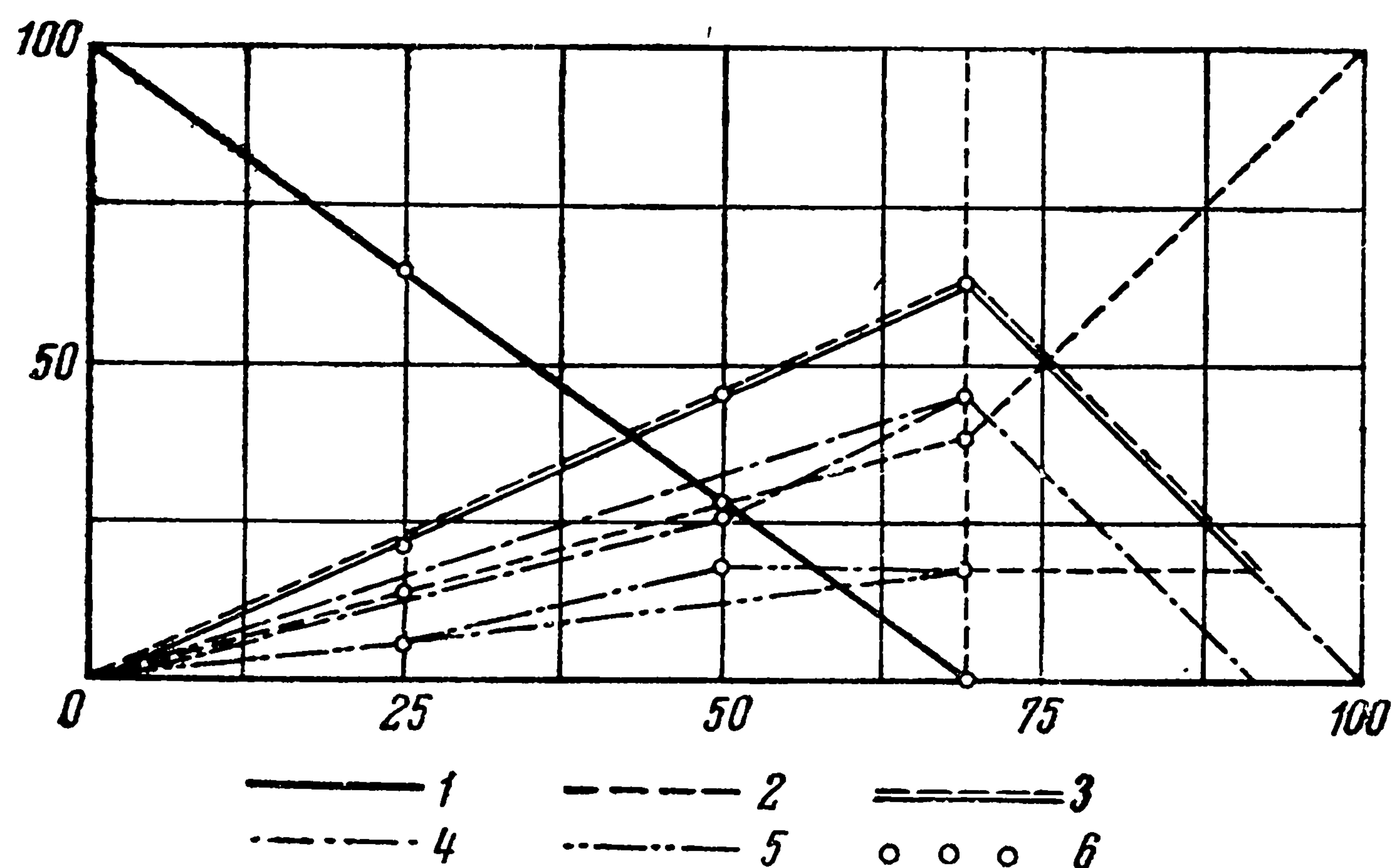


Рис. 3.

По оси абсцисс отложено количество присоединенного водорода (в %), а *по оси ординат* — количество различных компонентов (в %). *1* — диизопропенил; *2* — диизопропил; *3* — сумма гексиленов; *4* — несимметричный метилизопропилэтилен; *5* — тетраметилэтилен; *6* — экспериментально полученные точки.

диаграмме это дает положение критической точки при 69.5% присоединенного водорода. Это число прекрасно совпадает с полученным по первому способу.

Так как в критической точке из компонентов смеси выпадает сопряженная система, то исследование состава смеси в этой точке упрощается. Операция обработки продукта сернистым ангидридом является излишней, а это имеет не только удобства упрощения, но и выгоды устранения агента (SO_2), вызывающего среди непредельных веществ процессы изомеризации. Найденные для этого случая соотношения между количествами гексиленов, входящих

в состав смеси, мы поэтому принимаем нормальными. Эти же соотношения для продуктов, подвергшихся действию сернистого ангидрида, являются в большей или меньшей мере измененными.

После критической точки на кривой имеются две ветви. Весь добытый ранее материал по исследованию продуктов гидрогенизации на 25 и 50% приводит к заключению, что первая ветвь принадлежит метилизопропилэтилену; ей отвечает 22.5% водорода. Вторая — принадлежит тетраметилэтилену; ей отвечает 8.5%. Количество гексиленов, отвечающее отдельным участкам, получается удвоением соответствующих количеств водорода. Это дает состав продукта гидрогенизации в критической точке, приведенный в табл. 3.

Общий обзор гидрогенизации диизопропенила

Данные табл. 3 положены в основу диаграммы гидрогенизации диизопропенила рис. 3.

Она построена аналогично диаграмме изопрена. Из соображений, приведенных в предыдущей статье, надо было ожидать, что общий облик обеих диаграмм будет очень схож, так как критические точки обоих углеводородов весьма близки: 68—70% для диизопропенила и 69—71% для изопрена.

Здесь, как и у изопрена, экспериментально полученные точки для количеств диизопропенила, диизопропила и суммы гексиленов по ординатам 25 и 50% H_2 лежат практически на прямых: у диизопропенила — на прямой, соединяющей конечную точку оси ординат (100%) с критической точкой, лежащей на оси абсцисс (69% H_2), а для диизопропила и суммы гексиленов — на прямых, соединяющих нулевую точку соответствующими точками, лежащими на ординате критической точки.

Исключением как бы являются линии отдельных гексиленов, представляющиеся не прямыми, а ломаными. Однако, как было уже отмечено, только количества гексиленов на ординате критической точки мы можем считать истинными, количества же гексиленов по ординатам 25 и 50% H_2 надо принять искаженными процессом изомеризации под влиянием обработки сернистым анги-

дридом. Далее будет показано, что под влиянием этого реагента изомеризация в направлении превращения несимметричного метилизопропилэтилена в тетраметилэтилен протекает с большой легкостью.

Поэтому нет решительно никаких оснований полагать, что отклонение от прямолинейности линий, выражающих количества отдельных гексиленов, имеет основания в самой природе изучаемой реакции. Наоборот, есть основание думать, что линии отдельных гексиленов — прямые, соединяющие нулевую точку с точками гексиленов, лежащими на ординате критической точки. На диаграмме [рис. 3] прямые гексиленов приведены более жирными линиями, чем ломаные.[1]

Таким образом, мы имеем два ряда цифр. Одни, — полученные экспериментально; эти цифры искажены погрешностями эксперимента, побочным процессом изомеризации. Другие, — извлеченные из диаграммы; их мы считаем правильными постольку, поскольку правильно определена критическая точка и точки, лежащие по ординате критической точки. Оба ряда цифр сопоставлены в табл. 3.

Гидрогенизация диизопропенила в смеси со стандартными производными этилена различных степеней замещения

Гидрогенизацию диизопропенила совместно с этиленовыми производными мы предприняли, во-первых, с тем, чтобы получить достаточное количество кривых гидрогенизации для определения положения критической точки, и, во-вторых, с тем, чтобы из полученного экспериментального материала извлечь ответ на вопросы, имеющие существенное значение при изучении области гидрогенизации сопряженных систем. Именно:

1) отличимы ли на кривых гидрогенизации те участки, которые принадлежат самой сопряженной системе, когда последняя находится в смеси с различными одноэтиленовыми веществами;

[1] Все сказанное здесь относительно гексиленов имеет общий характер и в полной мере должно быть отнесено и к амиленам, являющимся продуктом частичной гидрогенизации изопрена (см. предыдущую статью), и там линии отдельных амиленов на диаграмме [рис. 3] должны быть приняты прямыми.

2) каким путем в процессе гидрогенизации сопряженной системы образуются вполне насыщенные молекулы, и пр.

Стандартными производными этилена для нас служили: для одно- и несимметрично двузамещенного — изопропилэтилен и камфен; для симметрично двузамещенного — кротоновая кислота; для трех- и четырехзамещенного — триметилэтилен и тетраметилэтилен.

Полученные результаты сведены в табл. 5 и 6.

Для каждого опыта в таблицах сопоставлены:

1) те количества водорода, которые по табл. 1 рассчитаны для отдельных участков кривой диизопропенила;

2) те количества водорода, которые фактически присоединились на участках кривой при гидрогенизации диизопропенила в смеси с прибавленным стандартным этиленовым производным.

I опыт. Диизопропенил в смеси с изопропилэтиленом. Навеска диизопропенила 0.7000 г, для нее требуется 407 см^3 H_2 (20°, 765 мм). Навеска изопропилэтилена 0.6469 г, для нее требуется 223 см^3 H_2. (Подробный числовой материал см. Приложение 5).

Кривая гидрогенизации *2* дана на рис. 1.

При рассмотрении этой кривой и табл. 5 бросается в глаза неожиданный факт, что первый нерасчлененный участок кривой удлинен как раз на величину, отвечающую изопропилэтилену. Это дает основание думать, что однозамещенный этилен (в отличие от остальных стандартных производных этилена) гидрогенизируется одновременно с сопряженной системой. Чтобы проверить это предположение, была поставлена специальная проба гидрогенизации смеси диизопропенила с изопропилэтиленом, причем опыт был прерван тогда, когда присоединено было столько водорода, сколько требуется для насыщения изопропилэтилена. Затем было исследовано, нацело или частично гидрогенизирован изопропилэтилен, или же он остался нетронутым. Для этой пробы было взято 3.198 г диизопропенила и 2.988 г изопропилэтилена. Для изопропилэтилена требовалось 1030 см^3 H_2 (19°, 756 мм). Спирта было взято 30 см^3 и платиновой черни 0.2 г. Температура опыта 0°.

Присоединено было 1030 см^3 H_2. Опыт был прерван, платина отделена, и продукт подвергнут перегонке. Отогнанная легкоки-

пящая часть содержала весь изопропилэтилен и продукт его гидрогенизации. После промывки водой продукт перегнан над металлическим натрием. Температура кипения 27—31°.

Состав продукта установлен путем гидрогенизации. Навеска 1.0838 г, для этой навески потребовалось бы 369.5 см³ H_2 (18°, 764 мм), если бы она нацело состояла из изопропилэтилена. Платиновой черни 0.1 г. Спирта 20 см³. Температура ванны 0°. Фактически присоединено было 140 см³ H_2. Это для исследуемого продукта

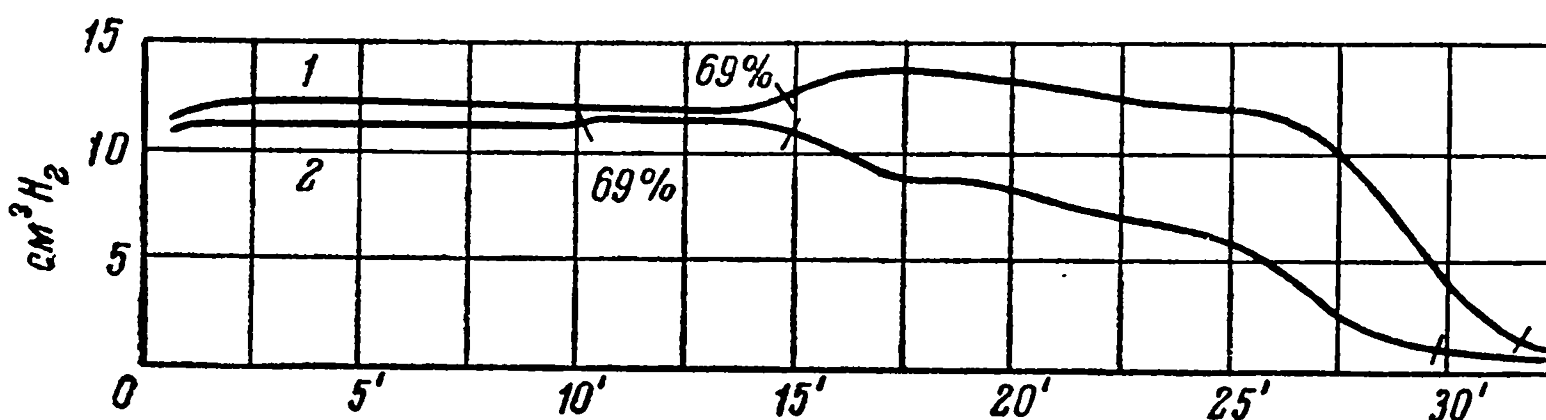


Рис. 4.

дает состав: изопропилэтилена 38% и изопентана 62%. Отсюда вывод: изопропилэтилен (представитель однозамещенных этиленов) гидрогенизируется совместно с диизопропенилом и притом так, что в смеси двух веществ вначале гидрогенизируется преимущественно изопропилэтилен, а в конце — преимущественно диизопропенил.

II опыт. Диизопропенил в смеси с камфеном. Навеска диизопропенила 0.8840 г. Это требует 508 см³ H_2 (14°, 760 мм). Навеска камфена 1.5288 г. Для нее требуется 264 см³ H_2. Присоединилось 760 см³. (Числовой материал см. Приложение 6). Результаты даны на кривой *1* рис. 4 и в табл. 5.

Из кривой [*1*] и табл. 5 видно, что камфен как несимметричный двузамещенный этилен весь гидрогенизируется на втором участке кривой вместе с несимметричным метилизопропилэтиленом. Он не принимает никакого участия в гидрогенизации диизопропенила до критической точки. Критическая точка намечается отчетливо при 69—70% присоединенного водорода. Участок тетраметилэтилена

сохраняет свою величину. На чертеже [рис. 4] показано только начало этого участка.

Совершенно аналогичные результаты мы получили при гидрогенизации диизопропенила в смеси с несимметричным метилтретичнобутилэтиленом. Ввиду большого сходства результатов с результатом только что описанного опыта мы их не приводим. То обстоятельство, что начало гидрогенизации несимметричного двузамещенного этилена, как возникшего в самом процессе (метилизопропилэтилен), так и прибавленного (камфен, метилтретичнобутилэтилен), резко отделяется от конца первого участка, а также то обстоятельство, что весь прибавленный двузамещенный стандарт гидрогенизируется после критической точки, имеет для нас существенное значение. Это позволяет думать, что вполне насыщенные молекулы, возникающие в процессе гидрогенизации до критической точки, образуются не на счет того компонента, которому принадлежит на кривой участок непосредственно за критической точкой.

III опыт. Диизопропенил в смеси с кротоновой кислотой. Кротоновая кислота служила типом симметричного двузамещенного этилена.

Навеска диизопропенила 0.610 г. Для нее требуется 350 $см^2$ H_2 (20°, 775 мм). Навеска кротоновой кислоты 0.8000 г, для нее требуется 218 $см^3$ H_2. Всего водорода присоединено 559 $см^3$. (Подробный числовой материал см. Приложение 7).

Результаты гидрогенизации даны на кривой *2* рис. 4 и в табл. 6.

Этот случай любопытен тем, что прибавленная к диизопропенилу кротоновая кислота, будучи симметрично двузамещенным этиленом и не имея среди продуктов гидрогенизации диизопропенила веществ той же степени замещения этилена, образует новый участок, внедряясь между несимметричным метилизопропилэтиленом и тетраметилэтиленом.

IV опыт. Диизопропенил в смеси с триметилэтиленом. Навеска диизопропенила 0.693 г. Для этого требуется 403 $см^3$ H_2 (21°, 769 мм). Навеска триметилэтилена 0.491 г. Для

нее надо 166.5 см³ H_2. Всего водорода присоединено 555 см³. (Подробный числовой материал см. Приложение 8).

Результаты даны на кривой *1* рис. 5 и в табл. 6.

Кривая очень длинна; она прервана на третьем участке, принадлежащем триметилэтилену. Часть этого участка и весь четвертый участок, принадлежащий тетраметилэтилену, вышли за пределы чертежа.

Кривая *1* на рис. 5 и табл. 6 показывают, что триметилэтилен подобно кротоновой кислоте образует новый участок на кривой,

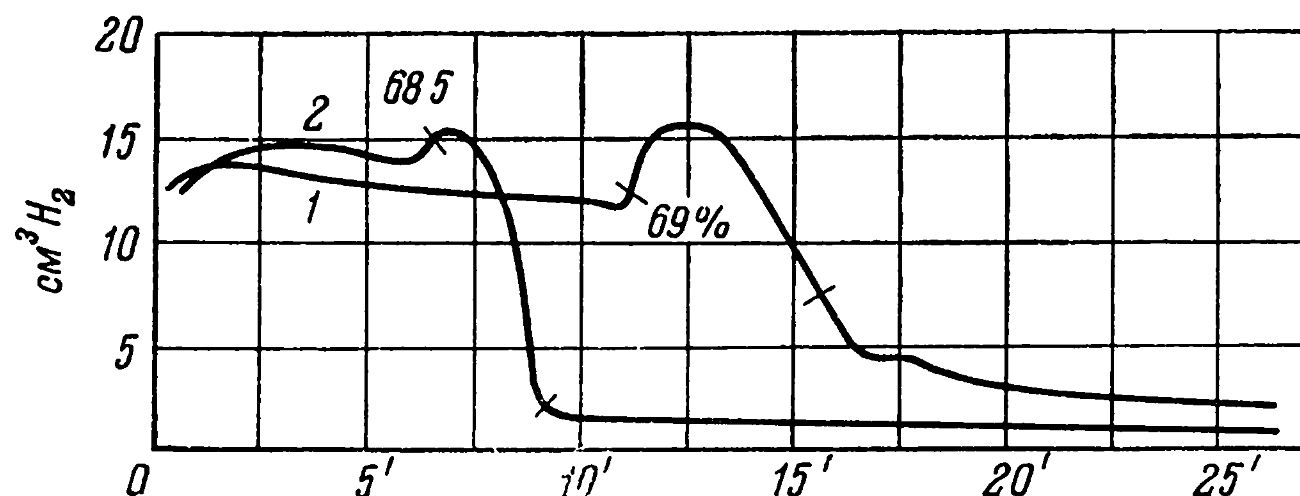


Рис. 5.

внедрившись между несимметричным метилизопропилэтиленом и тетраметилэтиленом.[1]

V опыт. Диизопропенил в смеси с тетраметилэтиленом. Навеска диизопропенила 0.4641 г, для нее требуется 263 см³ H_2 (17°, 770 мм); навеска тетраметилэтилена 0.3597 г, для нее требуется 100 см³ H_2. Всего водорода присоединилось 357 см³. (Числовой материал см. Приложение 9).

Результаты представлены кривой *2* рис. 5 и в табл. 5, откуда видно, что весь прибавленный тетраметилэтилен пошел на удлинение последнего участка кривой.

[1] Надо обратить внимание на то обстоятельство, что количество водорода второго участка увеличилось за счет участка триметилэтилена. Это обстоятельство объясняется тем, что триметилэтилен, которым мы располагали, содержал некоторое количество изомерного несимметричного метилэтилэтилена, который как несимметричный двузамещенный этилен, естественно, присоединился к несимметричному изопропилэтилену как к веществу той же степени замещения этилена.

Таблица 5

	I опыт		II опыт		V опыт	
	смесь с изопропилэтиленом		смесь с камфеном		смесь с тетраметилэтиленом	
	требуется см³ H_2 для участков диизопропенила	просоединилось см³ H_2 при гидрогенизации в смеси	требуется см³ H_2 для участков диизопропенила	присоединилось см³ H_2 при гидрогенизации в смеси	требуется см³ H_2 для участков диизопропенила	присоединилось см³ H_2 при гидрогенизации в смеси
I участок (сопряженная система)	280	498 (280 + 218)	350	360	180	178
II участок (метилизопропилэтилен)	94	82	110	358 (110 + 248)	58	59
III участок (тетраметилэтилен)	33	45	45	42	25	120 (25 + 95)
Сумма	407	625	505	760	263	357

Таблица 6

	III опыт		IV опыт	
	смесь с кротоновой кислотой		смесь с триметилэтиленом	
	требуется см³ H_2 для участков диизопропенила	присоединилось см³ H_2 при гидрогенизации в смеси	требуется см³ H_2 для участков диизопропенила	присоединилось см³ H_2 при гидрогенизации в смеси
I участок (сопряженная система)	242	230	278	277
II участок (метилизопропилэтилен)	77	85	91	105.5
III участок прибавленного компонента	—	213	—	135.5
IV участок (тетраметилэтилен)	31	31	34	37
Сумма	350	559	403	555

Изомеризация несимметричного метилизопропилэтилена в тетраметилэтилен

Выше мы сделали допущение, что под влиянием сернистого ангидрида протекают процессы изомеризации среди образовавшихся при гидрогенизации гексиленов. Эти процессы искажают первоначальную картину гидрогенизации диизопропенила. Здесь мы приводим опытное доказательство наличия такой изомеризации.

Для опыта был взят тот продукт, который был получен из диизопропенила, гидрогенизированного на 50%, после удаления непрореагировавшей сопряженной системы. Состав этого продукта приведен выше в табл. 2.

Продукт был насыщен сернистым ангидридом при 0°, запаян в трубку и нагревался при 100° в течение 3 суток.

Освобожденные от SO_2 углеводороды проанализированы методом гидрогенизации.

Навеска 2.049 г. Для нее потребовалось бы 577 $см^3$ H_2, если бы углеводороды нацело состояли из гексиленов. Присоединено 352 $см^3$ H_2, что отвечает составу: гексиленов — 61% и диизопропила — 39%. Кривая гидрогенизации имеет два участка. Количество водорода, присоединенного на участке метилизопропилэтилена, — 44 $см^3$, что соответствует 7.6% этого углеводорода, и на участке тетраметилэтилена — 308 $см^3$ H_2, что дает 53.4% тетраметилэтилена.

В табл. 7 сопоставлены состав исследуемого продукта до и после изомеризации.

Таблица 7

	Гексилены до изомеризации	Гексилены после изомеризации
Метилизопропилэтилен . .	38%	7.5%
Тетраметилэтилен	23	53.5
Диизопропил	39	39
Сумма	100%	100%

Сравнение чисел табл. 7 с числами аналогичной таблицы для амиленов из изопрена в предыдущей статье [табл. 13] указывает на значительно бóльшую легкость изомеризации изученных гексиленов в сравнении с амиленами изопрена.

ДИВИНИЛ

Дивинил получался пирогенетическим разложением нефти. Из смеси получающихся при разложении нефти продуктов дивинил выделялся в виде тетрабромида, который очищался кристаллизацией из легкокипящего бензина. Он имел температуру плавления 113—115° (чистый плавится 116°). Из такого тетрабромида дивинил регенерировался цинком в спирто-водной среде и собирался над насыщенным раствором NaCl.

Некоторый объем (обыкновенно около 300—350 $см^3$) дивинила вводился в сосуд для гидрогенизации, в который уже заранее были введены платиновая чернь и спирт, в котором дивинил и растворялся. Температура бани 0°. Сосуд для гидрогенизации затем продувался водородом, который, конечно, уносил с собой часть дивинила. Далее дивинил гидрогенизировали по обычному. Учет дивинила производился по количеству поглощенного водорода.

Кривая гидрогенизации дивинила изображена на рис. 6.

Так как при гидрогенизации $\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H_2$ могут образоваться три продукта — нормальный бутилен, псевдобутилен и бутан, то все изложенное выше при изопрене и диизопрениле, а также установленная нами ранее[1] последовательность в гидрогенизации различных производных этилена позволяет нам ожидать на кривой гидрогенизации три участка, что и наблюдается на самом деле. Первый участок принадлежит сопряженной системе; он заканчивается критической точкой. Второй — принадлежит нормальному бутилену и третий — псевдобутилену. Наличие псевдобутилена как продукта присоединения молекулы водорода в положение 1,4 с несомненностью устанавливает принадлежность дивинила нашему

[1] ЖРХО, **56**, 265 (*1925*).

II типу сопряженных систем. Критическая точка определяется по кривой рис. 6 при 76% присоединенного водорода.[1] Такое положение критической точки подтверждается изучением кривых гидрогенизации дивинила в смесях, особенно кривая *3* на рис. 8.

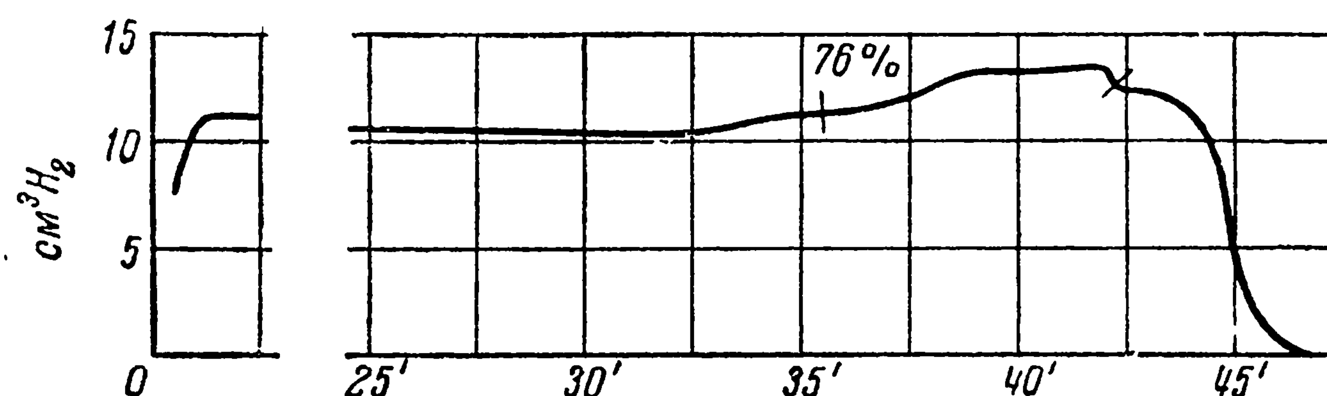


Рис. 6.

Расчет количеств водорода, присоединенных на участках кривой чистого дивинила (рис. 6), приведен в табл. 8. (См. Приложение 10).

Таблица 8

Участки	H_2 (в %)
I	76
II	17
III	7
Сумма . . .	100

Таблица 9

	Количество компонентов (в %)
Дивинила	0
Бутана	52
Норм. бутилена .	34
Псевдобутилена .	14
Сумма . . .	100

К тем же числам приводит учет водорода на участках кривых гидрогенизации смесей дивинила с триметилэтиленом (рис. 8, кривая *3*) и тетраметилэтиленом (рис. 9, кривая *2*). Они представляют удобные объекты для такого учета, потому что на обеих кривых весь дивинил гидрогенизируется раньше примеси. Цифра 100% на этих кривых указывает точку, где кончается гидрогенизация дивинила. Первая из этих кривых дает отчетливо все три участка,

[1] О способе определения длины участков на кривых см. выше сноску на стр. 341.

а вторая позволяет очень отчетливо видеть границы третьего участка.

Из табл. 8 определяется состав смеси продуктов гидрогенизации в критической точке. Он таков [см. табл. 9].

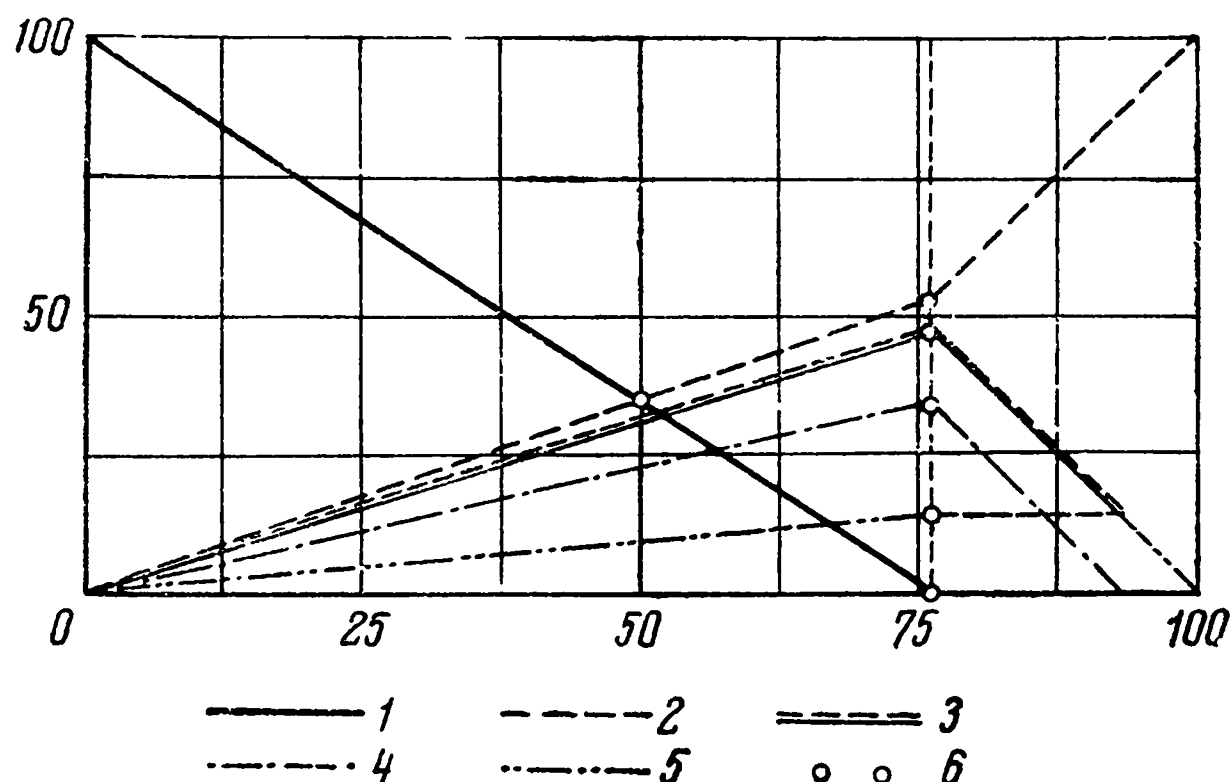


Рис. 7.

По оси абсцисс отложено количество присоединенного водорода (в %), а *по оси ординат* — количество различных компонентов (в %). *1* — дивинил; *2* — бутан; *3* — сумма бутиленов; *4* — α-бутилен; *5* — β-бутилен; *6* — экспериментально полученные точки.

Табл. 9 положена в основу диаграммы [рис. 7], построенной согласно правилам, разработанным в предыдущей (II) статье. Диаграмма дает элементы процесса гидрогенизации дивинила.

Гидрогенизация дивинила в смеси с одноэтиленовыми производными различных степеней замещения

I опыт. Дивинил в смеси с изопропилэтиленом. Изопропилэтилена взято 0.7606 г. Для этой навески требуется 257 см^3 H_2 (17°, 760 мм). Количество введенного дивинила определено по кривой гидрогенизации. Присоединилось водорода 703 см^3. На дивинил, следовательно, приходится 446 см^3 H_2. Кривая гидрогенизации *1* дана на рис. 8. Кривая показывает, что изопропил-

этилен гидрогенизируется, как ему и надлежит, на втором участке вместе с нормальным бутиленом. Однако переход от первого участка ко второму расплывчат, критическая точка не намечается отчетливо.[1] Это указывает на то, что здесь, как при изопрене, однозамещенный этилен, повидимому, частично гидрогенизируется с сопряженной системой. Неотчетливо отграничен и третий участок псевдобутилена. (См. Приложение 11).

II опыт. Дивинил в смеси с псевдобутиленом. Псевдобутилен был получен из бромистого псевдобутилена действием

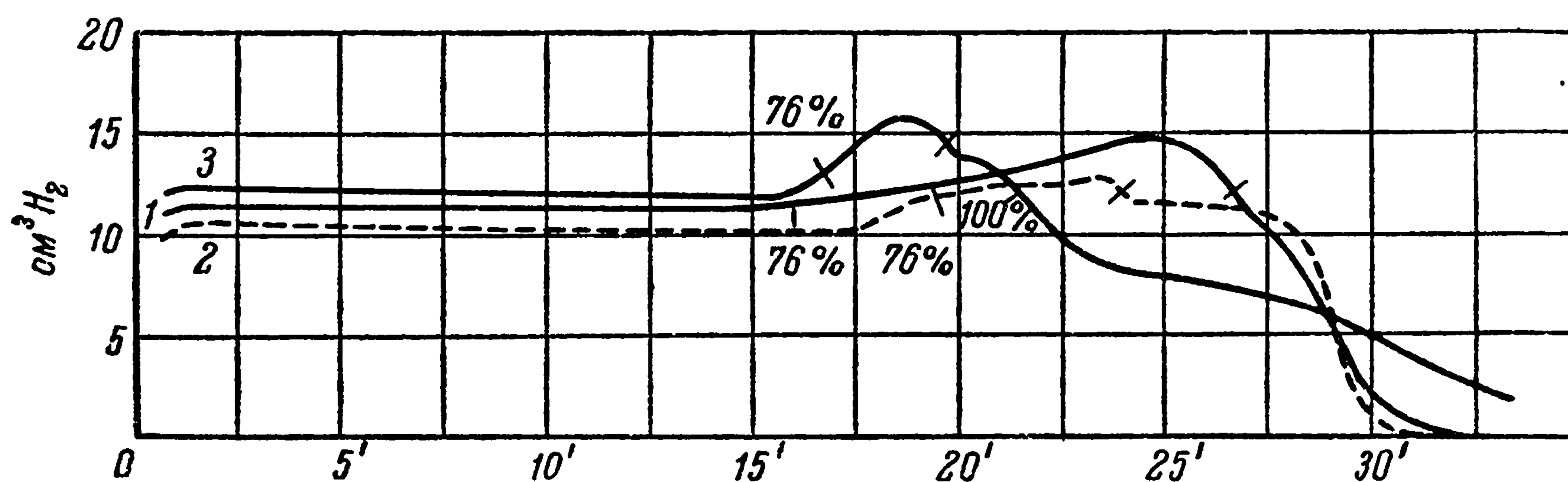


Рис. 8.

цинка в спирто-водной среде. В прибор для гидрогенизации предварительно были внесены растворитель спирт и платиновая чернь; последовательно введены и растворены в спирту оба газа. Наконец прибор промыт водородом. Дальше гидрогенизация проведена по обычному при 0°. (Числовой материал см. Приложение 12). Кривая гидрогенизации *2* [дана] на рис. 8.

Последний участок кривой принадлежит псевдобутилену; на этом участке гидрогенизируется прибавленный псевдобутилен и тот, который возник в процессе гидрогенизации дивинила. Так как последнего (псевдобутилена) образуется 7% от дивинила, то, следовательно, первые два участка составляют 93% от дивинила. Критическая точка приходится на 75—76% присоединенного водорода.

[1] Для этой кривой критическая точка нанесена (поперечная черта, отмеченная знаком 76%) на основании табл. 8. На всех остальных кривых критическая точка наносилась согласно общему правилу отыскания границы между двумя участками кривых. См. выше сноску на стр. 341.

III опыт. Дивинил в смеси с камфеном. Навеска камфена 1.2098 г, на нее требуется 211 см^3 H_2 (19°, 765 мм). Введенный дивинил не был отмерен. Всего присоединилось 744 см^3 H_2. Количество водорода, присоединенного дивинилом, определено из разности: $744 - 211 = 533$ см^3 H_2. (См. Приложение 13). Кривая *1* [дана] на рис. 9.

Побег кривой своеобразен. Критическая точка приходится на 76% присоединенного водорода. Камфен предшествует псевдобутилену, причем его скорость гидрогенизации превышает таковую нормального бутилена. Ту же особенность мы встречаем далее при пиперилене.

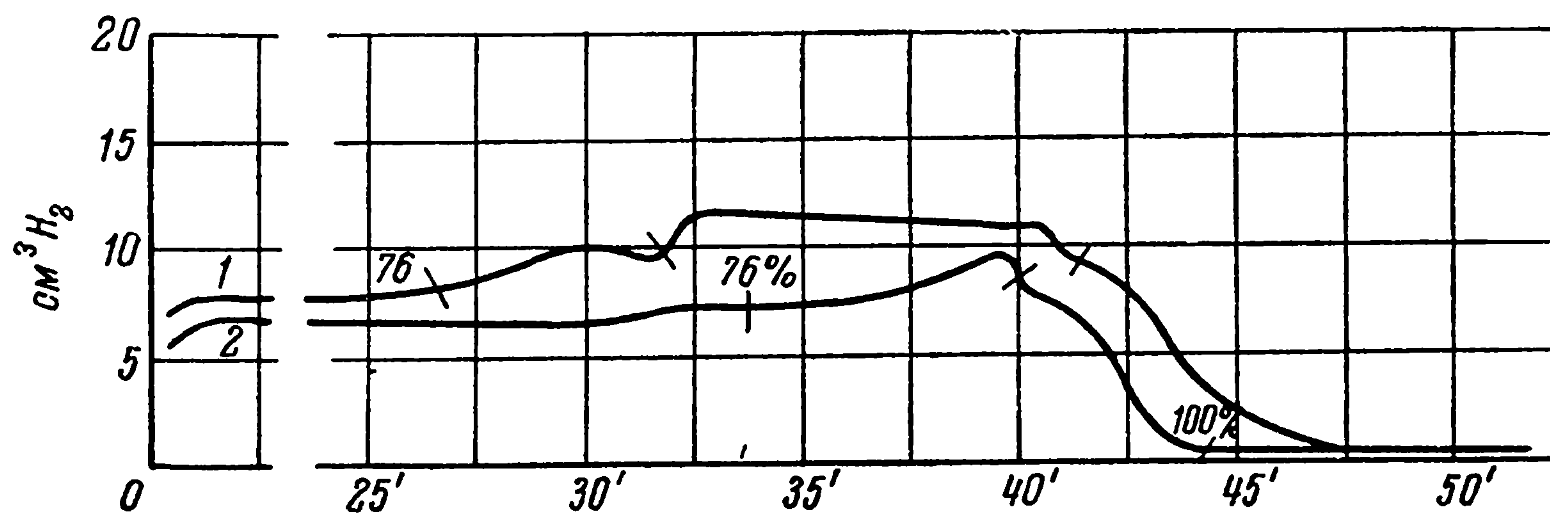


Рис. 9.

IV опыт. Дивинил с триметилэтиленом. Навеска триметилэтилена 0.5138 г. Этой навеске отвечает 173 см^3 H_2 (18°, 765 мм). Количество введенного в сосуд для гидрогенизации дивинила не было измерено. Всего присоединилось 700 см^3 H_2. Количество присоединенного дивинилом водорода получено из разности $700 - 201 = 499$ см^3 H_2.[1] (Числовой материал см. Приложение 14). Кривая гидрогенизации *3* [дана] на рис. 8.

Триметилэтилен занимает на кривой последнее место. Критическая точка лежит при 76% присоединенного водорода.

[1] Наш стандартный триметилэтилен содержал около 10% примеси несимметричного метилэтилэтилена. Эта примесь удлинила ту часть кривой, которая лежит между псевдобутиленом и триметилэтиленом. Ввиду этого цифра 100%, обозначающая конец гидрогенизации дивинила, приходится несколько выше, чем то следовало бы по форме кривой.

V опыт. Дивинил в смеси с тетраметилэтиленом. Навеска тетраметилэтилена 0.21 г, для нее требуется 59 $см^3$ H_2 (18°, 761 мм). Количество дивинила не было измерено. Количество присоединенного дивинилом водорода рассчитано по кривой. (Числовой материал см. Приложение 15). Кривая гидрогенизации *2* [дана] на рис. 9.

Последний участок кривой принадлежит тетраметилэтилену, гидрогенизирующемуся, как и следует четырехзамещенному этилену, последним и с очень малой скоростью. Участок псевдобутилена резко отграничен, но критическая точка выражена неотчетливо.

В табл. 10 собраны данные по гидрогенизации как чистого дивинила, так и его смесей.

Таблица 10

Номера кривых	Количество водорода, присоединенного на различных участках кривых гидрогенизации дивинила (в %)						
	рис. 6	рис. 8, *1*	рис. 8, *2*	рис. 9, *1*	рис. 8, *3*	рис. 9, *2*	среднее
I участок до критической точки . . .	76	75—78	75—76	76	76	76—77	76
Участок норм. бутилена	17	17—14	18—17	16	16	17—16	16.5
Участок псевдобутилена	7	8	7	9	8	7	7.5

ПИПЕРИЛЕН

Пиперилен был получен из пиперидина методом исчерпывающего метилирования.[1] Его константы: т. кип. 41.5°, $d_4^{20.0} = 0.6852$.

Формула пиперилена $\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H{-}CH_3$ позволяет при гидрогенизации предвидеть образование следующих форм:

1) пропилэтилена (тип однозамещенного этилена)



$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$,

2) симметричного метилэтилэтилена (тип симметрично двузамещенного этилена)



$CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3$,

---

[1] Hofmann, B., **14**, 664 (*1881*).

3) нормального пентана



$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3.$$

Несмотря на несимметричность молекулы пиперилена, число изомерных пентанов, образующихся при гидрогенизации, ограничивается двумя, так как присоединение одной молекулы водорода в положение 1,2 и 1,4 приводит к одному и тому же симметричному метилэтилэтилену.

Ввиду такого совпадения невозможно непосредственно показать, что среди других реакций, текущих в первой фазе гидрогенизации пиперилена, имеет место и присоединение водорода в положение 1,4. Однако вся сумма свойств пиперилена, его склонность к полимеризации, его способность реагировать с сернистым ангидридом, говорит за то, что реакция присоединения в положение 1,4 энергично протекает. Необходимо поэтому принять, что симметричный метилэтилэтилен частично образован присоединением водорода в положение 1,4 и, следовательно, гидрогенизацию пиперилена надо отнести к нашему II типу.

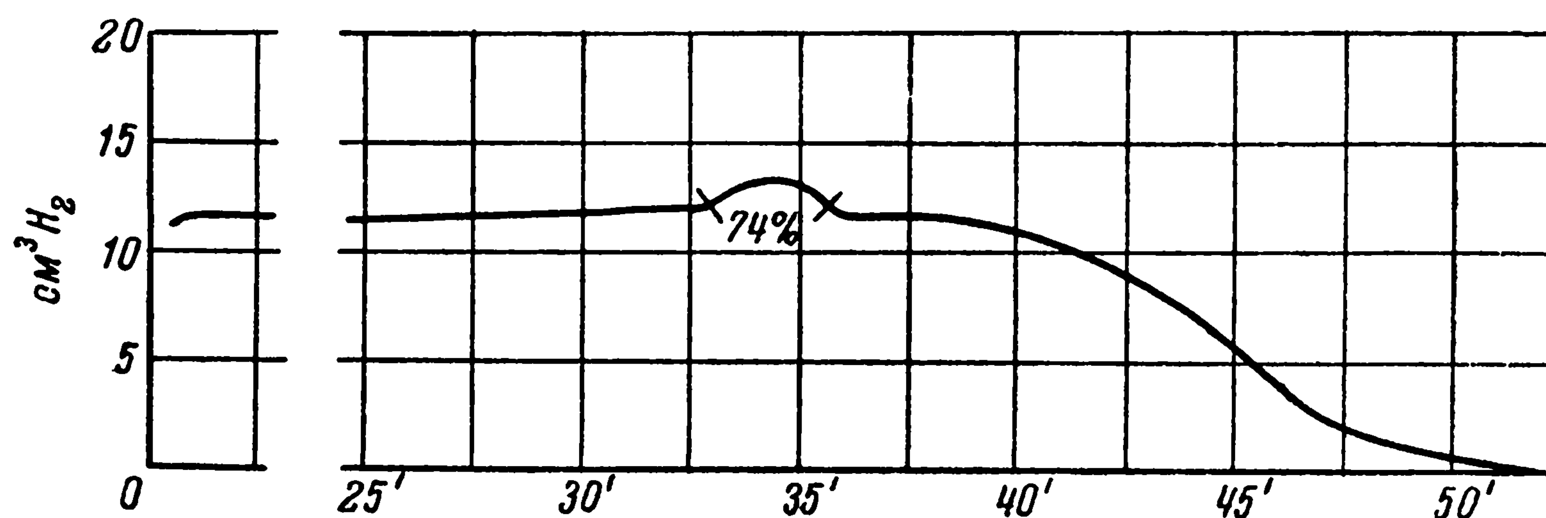


Рис. 10.

Кривая гидрогенизации пиперилена дана на рис. 10. На ней три участка. Участок до критической точки почти точно горизонтален. Критическая точка намечается очень определенно при 74% присоединенного водорода. Далее, на следующем участке, наблюдается увеличение скорости процесса — этот участок принадлежит пропилэтилену; на его долю приходится 6.5% присоединенного

водорода. Последний участок, которому отвечает 19.5% присоединенного водорода, принадлежит симметричному метилэтилэтилену. (Подробный числовой материал см. Приложение 16).

К близким числам приводит учет водорода на соответствующих участках кривых гидрогенизации пиперилена в смеси с различными производными этилена. На четырех из приведенных пяти кривых этого рода [рис. 12 и 13] критическая точка очень отчетливо намечается при 72% присоединенного водорода. Для учета водорода по остальным участкам удобны две кривые на рис. 13, в особенности кривая *2*. Это — кривая гидрогенизации смеси пиперилена с тетраметилэтиленом. Конец гидрогенизации пиперилена очень отчетлив. Здесь поставлена поперечная черта со знаком 100%. Далее следует тетраметилэтилен.

Таблица 11

Участки	H_2 (в %)
I	73
II	7.5
III	19.5
Сумма . . .	100

Расчет водорода по участку пропилэтилена дает 8% и по участку симметричного метилэтилэтилена — 20%.

Для дальнейших расчетов мы берем средние цифры; они даны в табл. 11.

Таблица 12

	Количество компонентов (в %)
Пиперилена	0
Пентана	46
Пропилэтилена	15
Симметричного метилэтилэтилена	39
Сумма	100

По этим данным определяется состав смеси продуктов гидрогенизации пиперилена в критической точке. Он приведен в табл. 12.

Табл. 11 и 12 положены в основу построения диаграммы гидрогенизации пиперилена [рис. 11].

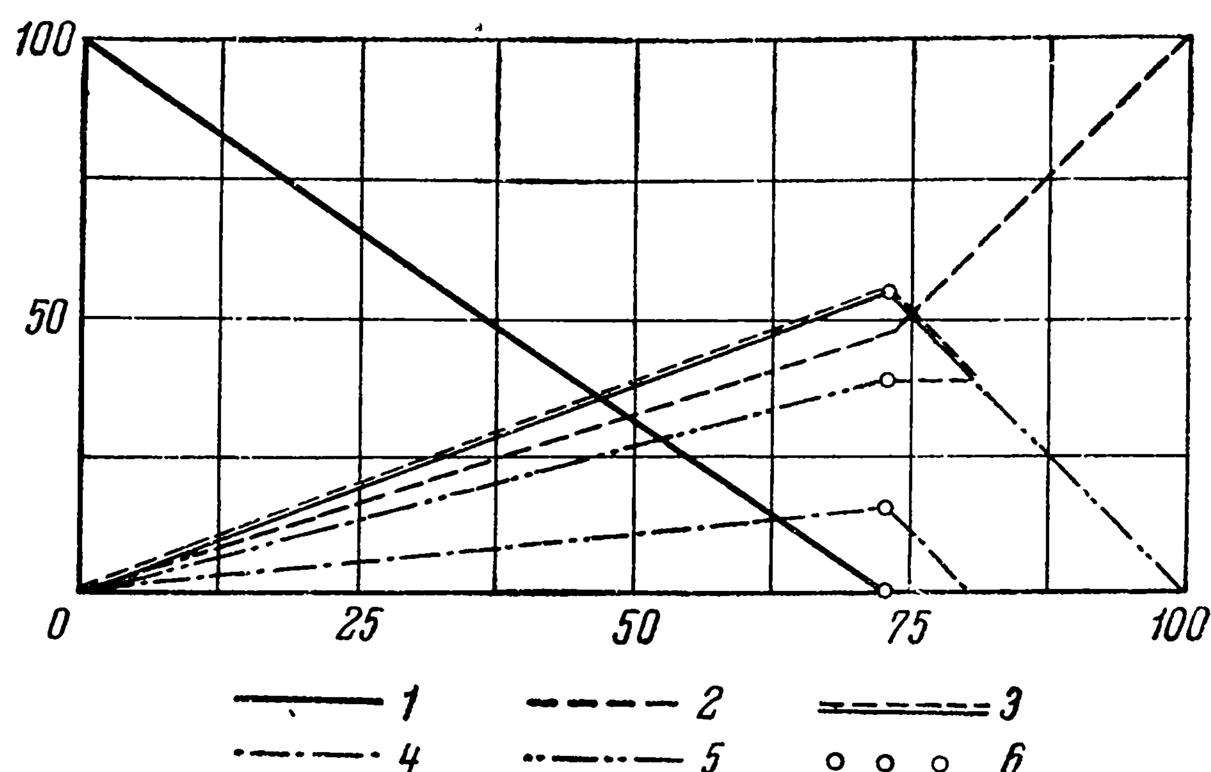


Рис. 11.

По оси абсцисс отложено количество присоединенного водорода (в %), а *по оси ординат* — количество компонентов (в %). *1* — пиперилен; *2* — пентан; *3* — сумма пентенов; *4* — пропилэтилен; *5* — симметричный метилэтилэтилен; *6* — экспериментально полученные точки.

Гидрогенизация пиперилена в смеси с одноэтиленовыми производными различных степеней замещения

I опыт. Пиперилен в смеси с сафролом. Навеска пиперилена 0.4515 г. Для нее требуется 316 см^3 H_2 (15°, 757 мм). Навеска сафрола 1.3050 г. Для сафрола требуется 192 см^3 H_2 (15°, 757 мм). Всего присоединилось 504 см^3 H_2. Кривая гидрогенизации изображена на рис. 12, *1*.

Критическая точка не может быть отчетливо намечена, так как рост скорости медленный и совершенно постепенный. Такого же типа кривые мы имеем для смесей дивинила и изопрена с однозамещенным этиленом. Совершенно очевидно, что прибавленный к пиперилену однозамещенный этилен гидрогенизируется частью на втором участке, где ему и надлежало гидрогенизироваться,

частью до критической точки, сглаживая при этом границу этих двух участков. Последний участок отграничен очень отчетливо. На него по расчету приходится 18.5% от того водорода, который приходится на пиперилен. (Числовой материал см. Приложение 17).

II опыт. Пиперилен в смеси с камфеном. Навеска пиперилена 0.4819 г. Для нее требуется 331.5 см^3 H_2 (15°, 767.5 мм). Навеска камфена 1.0038 г. Для камфена надо 172 см^3 H_2. Фактически присоединилось 491 см^3 H_2. (Числовой материал см. Приложение 18). Кривая процесса дана на рис. 12, *2*. Побег ее очень

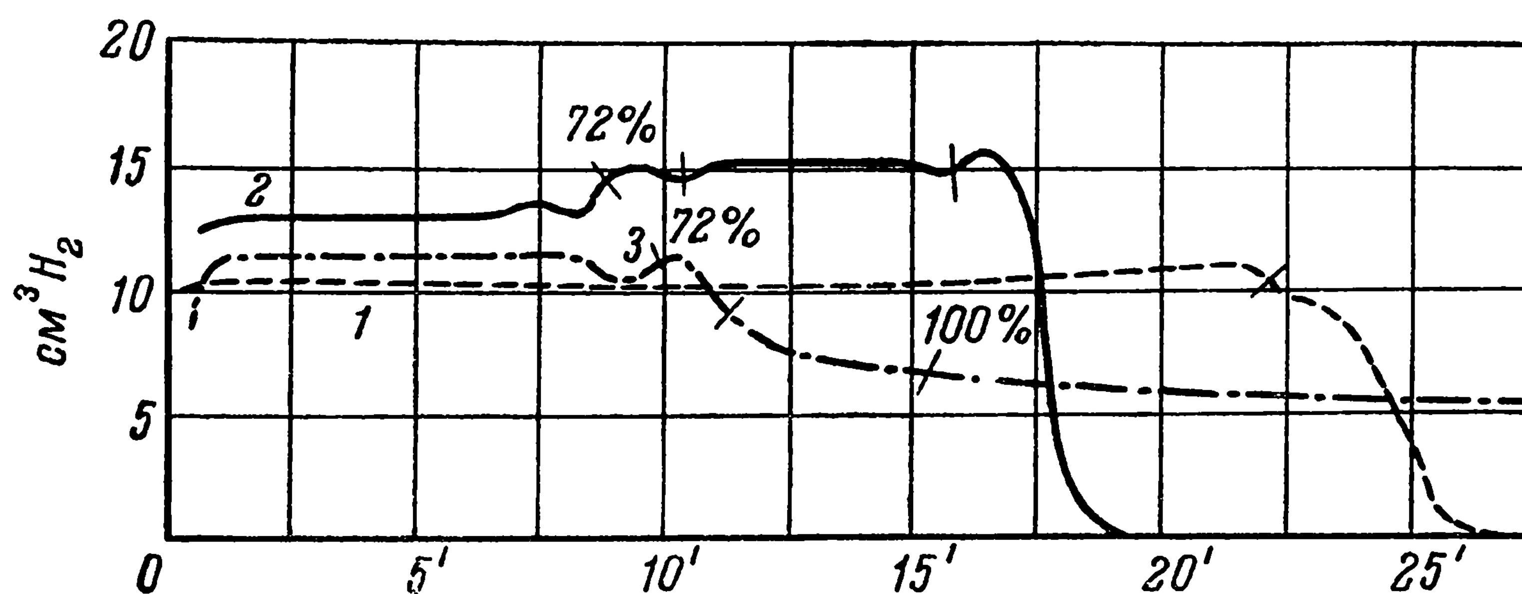


Рис. 12.

своеобразен. Мы имеем четыре участка. Каждый последующий участок отвечает увеличенной скорости процесса, причем отдельные ветви кривой отделены друг от друга очень короткими промежуточными участками пониженной скорости процесса. Этот опыт многократно был повторен не только с камфеном, но и с несимметричным метилбутилэтиленом (как стандартом несимметричного двузамещенного этилена). И с камфеном, и с несимметричным метилтретичнобутилэтиленом получались почти тождественные кривые. Критическая точка намечена отчетливо; за нею следует участок пропилэтилена; далее следует камфен, внедрившийся между компонентами, возникшими из пиперилена, и, наконец, — симметричный метилэтилэтилен. Критическая точка лежит при 72% присоединенного водорода.

III опыт. Пиперилен с анетолом, служившим стандартным симметричным двузамещенным этиленом.

Навеска пиперилена 0.4287 г. Для нее требуется 304 см³ H_2 16°, 745 мм). Навеска анетола 2.9340 г. Для нее нужно 480 см³ H_2. Всего присоединилось 750 см³ H_2. (Числовой материал см. Приложение 19). Кривая *3* (рис. 12) представляет типичную кривую пиперилена, у которой последний участок значительно удлинен. Анетол и симметричный метилэтилэтилен как вещества одной степени замещения этилена гидрогенизируются совместно. Черта со знаком 100⁰/₀ показывает то место, где кончилась бы гидрогенизация пиперилена, если бы он весь гидрогенизировался впереди

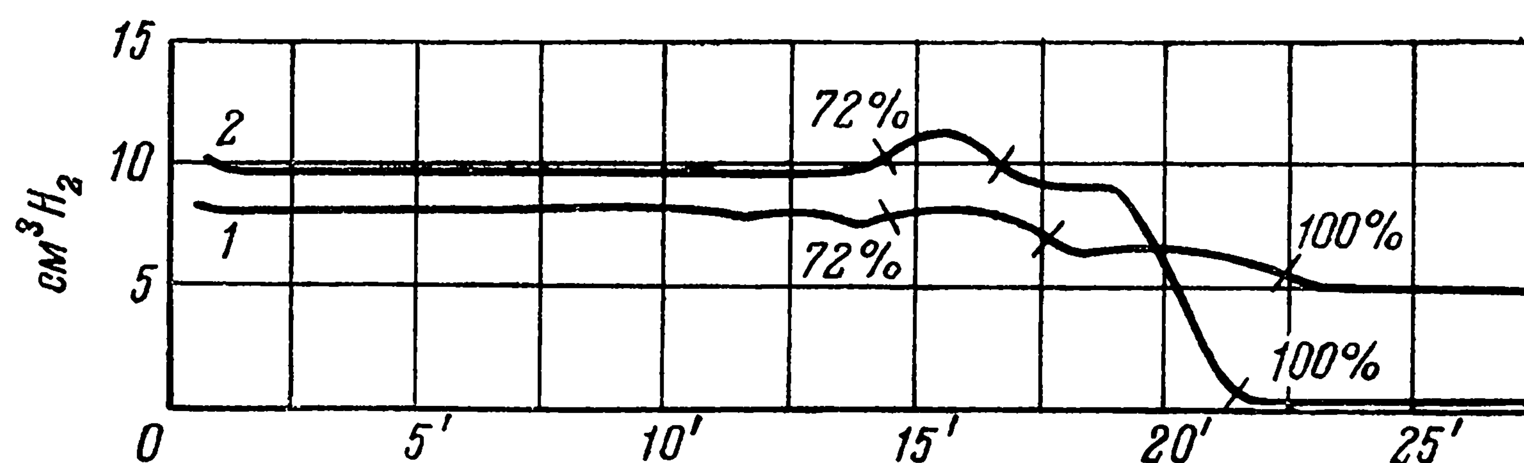


Рис. 13.

анетола. Критическая точка отчетливо намечается при 72⁰/₀ присоединенного водорода.

IV опыт. Пиперилен с метилгептеноном как стандартным трехзамещенным этиленом. Навеска пиперилена 0.4940 г. Для нее требуется 344 см³ H_2 (13°, 755 мм). Навеска метилгептенона 1.224 г. Для нее надо 222 см³ H_2 (13°, 755 мм). Всего присоединилось 541.5 см³ H_2. (Числовой материал см. Приложение 20). Кривая *1* (рис. 13) имеет 4 обособленных участка. Первые три участка принадлежат пиперилену, а четвертый — метилгептенону. Черта со знаком 100⁰/₀ показывает конец гидрогенизации пиперилена и начало метилгептенона. Метилгептенон как трехзамещенный этилен гидрогенизируется на последнем месте и с меньшей скоростью, чем пропилэтилен и симметричный метилэтилен, возникшие в процессе гидрогенизации пиперилена. Критическая точка соответствует 72⁰/₀ присоединенного водорода.

V опыт. Пиперилен в смеси с тетраметилэтиленом как стандартом четырехзамещенного этилена.

Навеска пиперилена 0.5881 г. Для нее требуется 409 см³ H_2 (16°, 758 мм). Навеска тетраметилэтилена 0.2697 г. Для нее требуется 76 см³ H_2 (16°, 758 мм). Всего присоединилось 467 см³ H_2. (Числовой материал см. Приложение 21). Кривая *2* на рис. 13 изображает процесс. Конец гидрогенизации пиперилена выражен очень отчетливо. На чертеже он отмечен знаком 100%. Далее следует тетраметилэтилен. Он гидрогенизируется, как и полагается четырехзамещенным этиленам, в смесях непредельных соединений на последнем месте и с небольшой скоростью. Критическая точка соответствует 72% присоединенного водорода.

Таблица 13

Номера кривых	Количество водорода, присоединенного на различных участках кривых гидрогенизации пиперилена (в %)						
	рис. 10	рис. 12, *1*	рис. 12, *2*	рис. 12, *3*	рис. 13, *1*	рис. 13, *2*	среднее
Участок до критической точки	74	73—75[1]	72	72	72	72	73
Участок пропилэтилена	6.5	8.5—6.5[1]	8	8	8	8	7.5
Участок несимметричного метилэтилэтилена . . .	19.5	18.5	20	20	20	20	19.5

В табл. 13 приведены те количества водорода, которые присоединены на различных участках кривых как чистого пиперилена, так и его смесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение процесса гидрогенизации диизопропенила подтверждает те общие выводы, которые были сделаны при изучении изопрена, и, кроме того, позволяет сделать некоторые дополнительные заключения общего характера.

1. На диаграмме гидрогенизации сопряженной системы II нашего типа количества всех компонентов, возникающих в процессе

[1] Критическая точка на этой кривой не может быть нанесена достаточно отчетливо. Ясно выражен только последний участок.

гидрогенизации, выражаются прямыми, соединяющими нулевую точку диаграммы с соответствующими точками, лежащими на ординате критической точки.

2. Вполне насыщенные молекулы возникают с самого начала процесса и до критической точки образуются вообще не на счет какого-либо из возникших в первую фазу одноэтиленовых производных, а, повидимому, на счет тех молекул исходного материала, содержащих сопряженную систему, которые одновременно или практически одновременно присоединяют две молекулы водорода. Другими словами, из двух допущений, сделанных на этот счет в предыдущей статье, мы на основании материала, добытого при диизопрениле, отдаем предпочтение второму допущению.

3. Однозамещенные этилены, находясь в смеси с сопряженной системой II нашего типа, гидрогенизируются частично одновременно с сопряженной системой до критической точки. Это констатировано прямым опытом для диизопропенила, а также вытекает из рассмотрения кривых изопрена, дивинила и пиперилена. Поэтому, если в процессе гидрогенизации представителя сопряженной системы образуется однозамещенный этилен, он может принять участие в образовании вполне насыщенных молекул до критической точки (дивинил, изопрен, пиперилен).

4. Диизопропенил, дивинил и пиперилен принадлежат нашему II типу гидрогенизации сопряженных систем.

5. Критическая точка гидрогенизации диизопропенила лежит при 69% присоединенного водорода. В процессе его гидрогенизации возникает несимметричный метилизопропилэтилен, тетраметилэтилен и диизопропил.

6. Критическая точка гидрогенизации дивинила лежит при 76% присоединенного водорода. В процессе гидрогенизации возникают: нормальный бутилен, псевдобутилен и бутан.

7. Критическая точка гидрогенизации пиперилена лежит при 73% присоединенного водорода. В процессе гидрогенизации возникают пропилэтилен, симметричный метилэтилэтилен и нормальный пентан.

8. Характер и относительные количества компонентов, образующихся при гидрогенизации сопряженной системы, остаются без значительных изменений, — гидрогенизируется ли она самостоятельно или в смесях с одноэтиленовыми различных степеней замещения.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1

ДИИЗОПРОПЕНИЛ

Диизопропенила 0.8884 г. Для него требуется 507 см³ H_2 (13°, 758 мм). Pt — 0.3 г, спирта — 35 см³. Температура ванны 0°.

Количество H_2, поглощенного в каждые 5 минут:[1] 10.25, 9.75, 9.5, 9.5, 9.5, 9.25, 9.75, 9, 9.5, 9.75, 9.5, 9.25, 9.5, 9.5, 9.25, 10, 9, 9.25, 9.75, 9.5, 8.75, 9.25, 9.75, 9.5, 9, 9.5, 9.5, 9.25, 9.75, 9.5, 9, 9.25, 10, 9, 10.25, 10, 10.25, 10.5, | 11, 11.5, 12.5, 12.75, 13.75, 13.25, 13, 11.5, 5.75, 2.25, 1.5, || 0.75, 0.25, 0.75, 0.25.

За последующие 2 ч. 25 м. присоединилось еще 34.5 см³ H_2. Всего присоединилось 507 см³ H_2. (Кривая *1*, рис. 1).

2

ПРОДУКТ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ДИИЗОПРОПЕНИЛА НА 25%, ОСВОБОЖДЕННЫЙ ОТ ДИИЗОПРОПЕНИЛА ПРИ ПОМОЩИ SO_2

Навеска углеводородов 2.2385 г. Для этой навески потребовалось бы 627 см³ H_2 (18°, 770 мм), если бы она состояла только из гексиленов. Присоединилось 361 см³ H_2. Pt — 0.2 г, спирта — 35 см³. Температура ванны 14.25°.

Количество H_2, поглощенного каждые 0.5 минуты: 24, 18.5, 15, 12.5, 8.5, 6, 4.5, 3.25, 1.75, 1.75, 1.75, | 1, 0.75, 0.75.

За последующие 7 ч. 30 м. присоединилось еще 260.75 см³ H_2. (Кривая *1*, рис. 2).

3

ПРОДУКТ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ДИИЗОПРОПЕНИЛА НА 50%, ОСВОБОЖДЕННЫЙ ОТ ДИИЗОПРОПЕНИЛА ПРИ ПОМОЩИ SO_2

Навеска углеводородов 1.5967 г. На эту навеску потребовалось бы 456.5 см³ H_2 (16°, 750 мм), если бы она состояла только из гексиленов. Pt — 0.2 г, спирта — 35 см³. Температура ванны 14°.

[1] Поперечными чертами |, ||, ||| отделяются количества водорода, отвечающие отдельным участкам кривой.

Количество H_2, поглощенного каждые 0.5 минуты: 18, 16.25, 17, 16.75, 16.75, 15.75, 15.5, 14.75, 13.5, 10.75, 7.75, 5.25, 3.25, 2, | 1, 1, 1, 0.75, 0.25, 0.5.

За последующие 3 ч. 30 м. поглотилось еще 102.75 см³ H_2. Всего поглотилось 278.5 см³ H_2. (Кривая *2*, рис. 2).

4

ПРОДУКТ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ДИИЗОПРОПЕНИЛА НА 50% + КАМФЕН

Навеска продукта гидрогенизации диизопропенила на 50% 4.194 г; на нее требуется 810 см³ H_2 (12°, 750 мм), считая, что в ней содержится 67% гексиленов. Навеска камфена 1.1574 г. Для нее требуется 201 см³ H_2. Pt — 0.2 г, спирта — 15 см³.

Количество H_2, поглощенного каждые 0.5 минуты: 16, 16.5, 18.5, 18.5, 19, 19, 19, 19, 19, 18.5, 18, 18.25, 17.25, 17.5, 12.5, 11.5, 10, 5, 5.25, 4.25, 3.5, 2.75, 3.25, | 2.5, 2, 2.25, 2.75, 1.75, 1.75.

За последующие 28 м. присоединилось 57 см³ H_2. Гидрогенизация не доведена до конца за медленностью процесса. (Кривая *3*, рис. 2).

5

ДИИЗОПРОПЕНИЛ С ИЗОПРОПИЛЭТИЛЕНОМ

Диизопропенила 0.5610 г; для него требуется 332 см³ H_2 (19°, 765 мм). Изопропилэтилена 0.7438 г; для него требуется 252 см³ H_2 (19°, 765 мм). Pt — 0.35 г, спирта — 30 см³. Температура ванны 0°.

Количество H_2, поглощенного в 0.5 минуты: 13, 13.5, 14.5, 14, 13, 13, 13.5, 13.5, 13.25, 13.25, 13.25, 13, 13, 13, 13.25, 13, 12.75, 12.5, 12.5, 12.5, 13, 12, 12.75, 12, 12.5, 11.25, 12.25, 11.25, 11.75, 11.5, 11.75, 11.75, 11, 11, 12.25, 10, 11, | 12.25, 12.25, 12.25, 12.25, 12, 11.25, 6.25, 3, 2.25, 1.5, | 1.1, 0.6, 0.5, 0.2, 1, 0.6 . . .

За последующие 2 ч. 40 м. присоединилось еще 21 см³ H_2. Всего присоединилось 580 см³ H_2. (Кривая *2*, рис. 1).

6

ДИИЗОПРОПЕНИЛ С КАМФЕНОМ

Навеска диизопропенила 0.8840 г. На нее требуется 505 см³ H_2 (14°, 760 мм). Навеска камфена 1.5288 г. Для нее требуется 264 см³ H_2. Pt — 0.2 г, спирта — 15 см³. Температура ванны 14°.

Количество H_2, поглощенного каждые 0.5 минуты: 11.25, 12, 12, 12, 12, 11.75, 12, 12, 12.25, 12, 12, 12, 12, 11.75, 12, 12, 11.75, 11.5, 12, 12, 12, 11.75

12, 11.75, 12, 12, 12.5, 12, 12.5, | 12.5, 13, 13.25, 13.5, 13, 14, 13.25, 13.5, 13.5, 13.5, 13.5, 13, 13, 13.5, 12.5, 12.75, 12, 12, 12.5, 12.25, 12.75, 11.5, 11.5, 11.5, 11.5, 9.5, 9.5, 8.5, 6.75, 5.75, 4.25, 3.25, 2.25, 1.75, || 1.5, 1, 1, 0.75.

За последующие 1 ч. 5 м. поглотилось еще 38 см³ H_2. Всего присоединилось 760 см³ H_2. (Кривая *1*, рис. 4).

7

ДИИЗОПРОПЕНИЛ С КРОТОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Диизопропенила 0.6100 г. Для него требуется 350 см³ H_2 (20°, 775 мм). Кротоновой кислоты 0.8000 г. Для нее требуется 218.5 см³ H_2 (20°, 775 мм). Pt — 0.2 г, спирта — 40 см³. Температура ванны 16°.

Количество H_2, поглощенного каждые 0.5 минуты: 13, 11.5, 11.5, 11.5, 11, 11.5, 11, 11.75, 11.25, 11.25, 11, 11.75, 11.75, 11.5, 11.5, 11.5, 11, 11, 11.5, 11.5, 11.75, | 11.25, 11.5, 11.5, 11.25, 11.5, 11.5, 11.5, || 10.75, 11, 10.5, 10.25, 9.75, 9.75, 9, 8.75, 9.25, 8.75, 8.75, 8, 8, 7.75, 7.75, 7.25, 7.25, 6.5, 6.75, 6.5, 6, 6, 5.5, 5, 3.75, 3.5, 3, 2.75, 1.75, 1.75, ||| 1.5, 1, 1, 1, 1.

За последующие 30 м. присоединилось 22 см³ H_2. Всего присоединилось 559 см³ H_2. (Кривая *2*, рис. 4).

8

ДИИЗОПРОПЕНИЛ С ТРИМЕТИЛЭТИЛЕНОМ

Диизопропенила 0.6930 г. Для него требуется 403 см³ H_2 (21°, 770 мм). Триметилэтилена 0.4910 г; для него требуется 166.5 см³ H_2 (21°, 770 мм). Pt — 0.2 г, спирта — 30 см³. Температура ванны 17.5°.

Количество H_2, поглощенного в каждые 0.5 минуты: 14.5, 13.5, 13.5, 13, 13, 13, 13, 13, 13, 12.75, 12.75, 12.5, 12.25, 12.25, 12.25, 12, 12.25, 12.25, 12.25, 12.75, 11.5, 13.5, 13.5, 15, 15.5, 14.5, 14, 12, 12, 9.25, 7.25, | 7, 4.5, 4.75, 4.25, 4.25, 3.5, 3, 3, 3, 2.75, 3, 3.25, 2.25, 2.5, 2.75, 2.5, 2.25, 2, 2.25, 2, 2.25, 2.25, 2, 1.75, 1.75, 2, 2, 1.75, 2, 1.75, 1.75, 1.75, 1.5, 1.25, 1.75, 1.5, 1, 1.5, 1.5, 0.75, 1.25, 1, 0.75, 1.75, 1.25, 1.25, 0.75, 0.75, 1, 1.25, 1, 0.75.

Так как скорость значительно уменьшилась, далее отсчеты производились через каждые 5 минут.

Количество H_2, поглощенного в 5 минут: 7.25, 5.75, 3.75, || 1.5, 1.25, 1, 1, 1, 1, 1.3, 1.

За последующие 2 ч. 8 м. поглотилось еще 24 см³ H_2. Всего присоединилось 555 см³ H_2. (Кривая *1*, рис. 5).

9

ДИИЗОПРОПЕНИЛ С ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНОМ

Навеска диизопропенила 0.4641 г; для нее требуется 263 см^3 H_2 (17°, 770 мм). Навеска тетраметилэтилена 0.3597 г; для нее требуется 100 см^3 H_2. Pt — 0.2 г, спирта — 15 см^3.

Количество H_2, поглощенного в каждые 0.5 минуты: 12.25, 12.25, 13.75, 14.25, 14.25, 14.5, 14.75, 13.5, 13.75, 14.75, 14.25, 14, 14.75, | 15, 14, 12, 9.5, 3.5, 3, 2.25, || 2.25, 1.5, 1.75, 1.75, 1.75, 1.75, 1.5, 1.5.

За последующие 2 ч. 40 м. поглотилось еще 103 см^3 H_2. Всего присоединилось 357 см^3 H_2. (Кривая *2*, рис. 5).

10

ДИВИНИЛ

Учет количества дивинила производился по количеству поглощенного водорода. Pt — 0.2 г, спирта — 50 см^3. Температура ванны 0°.

Количество H_2, поглощенного в каждые 0.5 минуты: 7, 11.5, 11.5, 11, 11, 11.25, 11.25, 11, 11, 10, 11, 11.25, 10.5, 11.25, 10.75, 10.75, 10.75, 11.25, 10.25, 10.75, 11.25, 10.25, 11.25, 10.25, 10.75, 10.75, 10.25, 10.5, 10, 10.5, 10.75, 10.75, 10.5, 10.5, 10.25, 10.75, 10.25, 10.25, 10.75, 10.5, 10.5, 10.5, 10.25, 10.5, 10.5, 10, 10.25, 10.5, 10.75, 10.25, 10.5, 10.25, 10.75, 10.25, 10, 10.5, 10.75, 10.5, 10.5, 10.75, 10.75, 10.25, 10.75, 11, 9.75, 11, 11, 11, 11.25, 11.25, | 11.25, 11, 12, 11.75, 11.75, 12.5, 13, 12.5, 13, 13.5, 13.5, 13, 13, 13.75, || 11.75, 12.5, 11.5, 11, 9.5, 4, 2, 0.3, 0.1.

Всего присоединилось 980 см^3 H_2. (Рис. 6).

11

ДИВИНИЛ С ИЗОПРОПИЛЭТИЛЕНОМ

Изопропилэтилена 0.7606 г. Для него надо 257 см^3 H_2 (17°, 760 мм). Всего присоединилось 703 см^3 H_2. На дивинил, следовательно, приходится 703 — 257 = = 446 см^3 H_2. Pt — 0.2 г, спирта — 50 см^3. Температура ванны 0°.

Количество H_2, поглощенного в каждые 0.5 минуты: 18, 12.5, 12.25, 11.75, 12, 11.75, 12, 11.25, 11.5, 11.25, 12, 11, 11.25, 12, 12, 11.25, 11.5, 11.5, 11.75, 11.25, 11.25, 11.75, 11.2, 11.25, 11, 12, 11, 11.25, 11.5, 11.5, 11.5, 11.5, 12, | 11.75, 12, 12.5, 12, 12.25, 12.25, 12.75, 13, 13, 13.5, 14.25, 14, 14, 13.75, 14.75, 14.25, 14.5, 14.5, 13.5, 12, || 11.5, 9.75, 8.75, 7, 5.5, 3.25, 2.25, 1.25, 0.5, 0.15, 0.2, 0.4, 0.25.

Всего присоединилось 703 см^3 H_2. (Кривая *1*, рис. 8).

12

ДИВИНИЛ С ПСЕВДОБУТИЛЕНОМ

I и II участку кривой соответствует 495.5 см³ H_2 (на I участке гидрогенизируется дивинил, на II — нормальный бутилен, возникший из дивинила на I участке). На I + II участки кривой гидрогенизации дивинила обычно приходится 93% водорода, необходимого для полной гидрогенизации дивинила. Отсюда следует, что на дивинил требуется 532 см³ H_2. На III участке гидрогенизируется псевдобутилен как прибавленный, так и возникший из дивинила до критической точки. III участку кривой соответствует 117 см³ (613 — 495.5 = 117). На псевдобутилен, возникший из дивинила, требуется 7% от 532 см³ H_2 (37 см³). На прибавленный псевдобутилен остается 117 — 37 = 80 см³ H_2. Pt — 0.2 г, спирта — 50 см³. Температура ванны 0°.

Количество H_2, поглощенного каждые 0.5 минуты: 4.75, 10.75, 10.5, 10.5, 10.5, 10.5, 10.25, 10.5, 10, 10.5, 9.75, 10.25, 10, 10, 10.25, 10, 10.25, 10.25, 10.25, 9.75, 10.25, 9.5, 10.25, 10.25, 10, 10.5, 10, 10, 9.75, 10.75, 10.25, 10.25, 10.5, 10.5, 10.25, 11.25, 10.25, 11.75, 11.25, | 12.25, 11.75, 12.25, 12.25, 12, 12, 12.5, 12.5, || 11.75, 11, 11.75, 11.25, 11.25, 11.25, 10.75, 10, 10.25, 9, 5.75, 3, 0.6, 0.6, 0.1.

(Кривая *2*, рис. 8).

13

ДИВИНИЛ В СМЕСИ С КАМФЕНОМ

Камфена 1.2098 г; для него требуется 211 см³ H_2 (19°, 765 мм). Всего присоединилось 762 см³ H_2. Количество H_2, присоединенного дивинилом, определяется из разности 762 — 211 = 551 см³ H_2. Pt — 0.25 г, спирта — 60 см³. Температура ванны 0°.

Количество H_2, поглощенного каждые 0.5 минуты: 6.5, 7.5, 7.5, 7, 7.25, 7.75, 7.5, 8, 6.5, 8.5, 8, 7, 7.5, 7.7, 7.5, 7.5, 8, 7.75, 7.5, 7.75, 7.5, 7.5, 7.5, 7.5, 7.5, 8, 7, 8, 7.5, 7.5, 8, 8, 7.25, 7.25, 8, 7.75, 7.5, 7.25, 7.5, 8.5, 7.25, 7.75, 7.5, 7.5, 8, 7.5, 8.25, 7.75, 8.25, 7.75, 7.75, 8.5, 8.25, 7.75, 8, 9, 9, 9, 9, 10, 10, 9, | 10, 10.25, 11.5, 11.25, 11.25, 10.75, 11.25, 11.25, 11.25, 10.5, 11.5, 10.5, 11, 11, 11, 10.75, 10.25, 10.5, 11, 9.25, 9.25, || 9, 8, 7, 5.5, 4, 3, 2.5, 2, 1.25, 1, 0.6, 0.5, 0.5, 0.1, 0.2, 0.3.

(Кривая *1*, рис. 9).

14

ДИВИНИЛ С ТРИМЕТИЛЭТИЛЕНОМ

Навеска триметилэтилена 0.5138 г. Для нее требуется 173 см³ H_2 (18°, 765 мм). Всего присоединилось 700 см³ H_2. Количество H_2, присоединенного дивинилом, получено из разности 700 — 173 = 527 см³ H_2. Pt — 0.2 г, спирта — 50 см³. Температура ванны 0°.

Количество H_2, поглощенного в каждые 0.5 минуты: 5.5, 12.5, 12.75, 12.75, 12, 12.5, 12.5, 11, 11.75, 12.25, 11.75, 11.75, 12.25, 11.75, 11.75, 11.25, 11.75, 11.5, 11.75, 11.75, 11.75, 11.5, 12, 11.25, 11.25, 12, 12, 11.75, 11.75, 12.25, 12.25, 12, 12.75, 13.5, | 14.25, 14.75, 14.75, 15.75, 15, || 13.75, 13.75, 13, 12, 11, 10, 9.5, 8.75, 8.75, 8.25, 8.5, 8, 7.75, 7.5, 7, 6.75, 6.5, 6.5, 5.75, 5.25, 4.5, 4.5, 4, 3.5, 3, 3.25, 2.25, 1.75, 1.5, 1, 1, 1, 0.5, 0.25, 0.25, 0.4, 0.1, 0.1.

(Кривая *3*, рис. 8).

15

ДИВИНИЛ С ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНОМ

Тетраметилэтилена 0.2100 г; для него требуется 59 см^3 H_2 (18°, 761 мм). Всего присоединилось 622 см^3 H_2. Количество H_2, присоединенного дивинилом, высчитано по кривой. На дивинил приходится 573 см^3 H_2. Pt — 0.2 г, спирта — 50 см^3. Температура ванны 0°.

Количество H_2, поглощенного каждые 0.5 минуты: 5, 7.5, 6.5, 7, 6.5, 7, 6.5, 7, 6.5, 6.75, 6.75, 6.75, 6.25, 6.75, 6.75, 6, 6.75, 6.25, 6.5, 6.5, [6.75, 6.75, 6.75, 6.75, 6.25, 6.5, 6.5, 6.75, 6.25, 6.75, 6.75, 6.25, 6.5, 6.25, 6.75, 6.5, 6.5, 6.75, 6.5, 6.25, 6.5, 6.75, 6.75, 6, 5.75, 7, 6.5, 6.25, 6.5, 6.75, 6.5, 6.5, 6.5, 6.5, 6.5, 6.5, 6.75, 6.75, 6.75, 6.5, 6.5, 6.5, 6.75, 6.75, 7, 6.75, | 6.75, 7, 7.5, 7.25, 7.25, 7.5, 7.5, 7.75, 8, 8.25, 8.25, 9, 8.25, || 7.75, 7.5, 7, 6.25, 4.75, 3, 2.25, 1.25, 0.75, ||| 0.5, 0.5, 0.45, 0.3.

За последующие 2 ч. 19 м. поглотилось 46.8 см^3 H_2. (Кривая *2*, рис. 9).

16

ПИПЕРИЛЕН

Пиперилена 1.4539 г; для него требуется 1022 см^3 H_2 (14°, 750 мм). Pt — 0.25 г, спирта — 25 см^3. Температура ванны 12.75°.

Количество H_2, поглощенного каждые 0.5 минуты: 11.5, 11.5, 11.5, 11.25, 11.25, 11.5, 11.5, 11.5, 11, 11.75, 11.25, 11.25, 11.75, 11.25, 11.5, 11.75, 11.25, 11.25, 11.25, 11.25, 11.25, 11.5, 11, 11.5, 10.25, 11.75, 12, 12, 11, 11.75, 11.25, 12, 10.75, 11.5, 11, 11.5, 11, 11.5, 11.5, 11.25, 11.25, 11, 11, 11.75, 11.25, 12, 11.5, 11.5, 10.5, 11.25, 11.5, 12, 10.75, 11.25, 11.75, 11.25, 11.25, 11.75, 11.25, 11.75, 11.5, 11.75, 12, 11.75, 11.25, 11.5, | 12.25, 13, 12.25, 12.75, 12, || 11, 11.75, 11.25, 10.75, 11.5, 10.75, 11.25, 10.5, 10.75, 9.5, 9.75, 9.25, 10.25, 8.75, 8.25, 6.75, 7.25, 5.0, 6.25, 4.75, 2.75, 3.25, 2.75, 1.25, 1, 1.75, 0.75, 0.5, 0.5.

Всего присоединилось 1015 см^3 H_2. (Рис. 10).

17

ПИПЕРИЛЕН С САФРОЛОМ

Пиперилена 0.4515 г; для него требуется 316 см^3 H_2 (15°, 757 мм). Сафрола 1.3050 г; для него требуется 192 см^3 H_2 (15°, 757 мм). Pt — 0.2 г, спирта — 15 см^3. Температура ванны 13.75°.

Количество H_2, поглощенного в 0.5 минуты: 6.5, 10.5, 10.5, 11, 10.25, 10.75, 10.25, 10.5, 11, 10.25, 10, 10, 10.25, 10.75, 10.25, 10.5, 10.5, 10.5, 9.75, 10, 10.25, 11, 10.25, 10.25, 10.25, 10.75, 10.5, 10.25, 9.75, 10.25, 10.75, 10.5, 10.25, 10.25, 10.5, 11, 10, 10.5, 10, 11, 10.75, 10.5, 10, 11.25, | 9.5, 9, 8.5, 7, 6, 4, 2, 1, 0.5, 0.3.

Всего присоединилось 504 см^3 H_2. (Кривая *1*, рис. 12).

18

ПИПЕРИЛЕН С КАМФЕНОМ

Навеска пиперилена 0.4819 г; для нее требуется 331.5 см^3 H_2 (15°, 767.5 мм). Навеска камфена 1.0038 г; для нее требуется 172 см^3 H_2. Pt — 0.2 г, спирта — 15 см^3. Температура ванны 14.25°.

Количество H_2, поглощенного каждые 0.5 минуты: 12.75, 12.75, 12.5, 13.5, 12.75, 13.25, 13.25, 12.5, 14, 14, 13, 13.25, 13, 13.75, 14, 13, 13.75, 14.75, | 14.5, 14.75, || 14.5, 15.75, 14.25, 15, 15, 15, 15, 14.75, 14.75, 15.25, 14.5, ||| 15.25, 15.25, 14.5, 8.5, 2.25, 1.5, 0.25, 0.25, 0.25.

Всего присоединилось 491 см^3 H_2. (Кривая *2*, рис. 12).

19

ПИПЕРИЛЕН С АНЕТОЛОМ

Пиперилена 0.4287 г; для него требуется 304 см^3 H_2 (16°, 745 мм). Анетола 2.9340 г; для него нужно 480 см^3 H_2 (16°, 745 мм). Pt — 0.2 г, спирта — 15 см^3. Температура ванны 13.5°.

Количество H_2, поглощенного каждые 0.5 минуты: 8.5, 11.25, 11.5, 11.25, 11.5, 11.75, 11.5, 11.75, 11, 11, 11.75, 11.25, 12, 11, 11.75, 11, 11.75, 10.25, | 11.25, 10.75, 9.25, || 8.5, 8, 7.5, 7.75, 7.25, 7, 7.5, 7.5, ||| 5.75, 6.75, 7, 6.5, 6.5, 6.25, 5.75, 6.5, 6, 6.5, 6.5, 5.75, 5.5, 6.5, 5, 6.5, 5.25, 6.25, 5.5, 5.75, 5.75, 5.25, 5.75, 5.25, 5.5, 5.5, 6, 5.25, 5, 4, 5.75, 5, 4.75, 5.25, 6, 5.25, 5, 5.25, 4.75, 5.25, 4.75, 5, 4.5, 5, 4.5, 5.5, 5, 4, 4, 5.5, 3.75, 3.75, 5, 4, 4.5, 4.5, 5, 5, 3.5, 4.25, 4, 4, 3.75, 4, 4, 3.75, 4.25, 3.75, 3.75, 3.5, 4, 2, 3.75, 3.5, 3.5, 2.75, 3, 2.75, 3.25, 3.25, 3, 3.5, 2.75, 2, 3, 1.75.

За последующие 25 м. поглотилось 39.5 см^3 H_2. Всего присоединилось 750 см^3 H_2. (Кривая *3*, рис. 12).

20

ПИПЕРИЛЕН С МЕТИЛГЕПТЕНОНОМ

Навеска пиперилена 0.4940 г; для нее требуется 344 см^3 H_2 (13°, 755 мм). Метилгептенона 1.1224 г; для него требуется 102 см^3 H_2 (13°, 755 мм). Pt — 0.2 г, спирта — 15 см^3. Температура ванны 10.5°.

Количество H_2, поглощенного каждые 0.5 минуты: 10.25, 8.25, 8, 8, 8.75, 8, 8.5, 8, 8.25, 8.25, 8, 7.75, 8, 8, 7.5, 8.5, 7.5, 8, 7.5, 8, 8, 7.75, 8, 7.5, 7.25, 8.25, 7.75, 7.25, 8, | 7.5, 8, 7.5, 8, 6.75, 7.75, || 6.5, 6.5, 6.5, 6.5, 6.25, 5.75, 6.25, 6, 5.5, 5.75, 5, 5, 5.25, 5.25, 5, 5, 5, 4.75, 4.75, 4.75, 4.5, 5, 4.5, 4.5, 4.5, 4.75, 4.75, 4.5, 4.5, 4.5, 4.25, 4, 4.25, 3.75, 4, 4.5, 3.75, 3, 4, 3.25, 3.25, 3.5, 3, 2.5, 2.25, 2.75, 2.25, 1.75, 2, 1.75, 1.5, 0.75, 0.75, 0.6, 0.5, 0.5, 0.3, 0.1.

За последующие 32 м. поглотилось еще 2 см^3 H_2. Всего присоединилось 541.5 см^3 H_2. (Кривая *1*, рис. 12).

21

ПИПЕРИЛЕН С ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНОМ

Пиперилена 0.5881 г; для него требуется 409 см^3 H_2 (16°, 758 мм). Навеска тетраметилэтилена 0.2697 г; для нее требуется 76 см^3 H_2 (16°, 758 мм). Pt — 0.2 г, спирта — 15 см^3. Температура ванны 13.5°.

Количество H_2, поглощенного в 0.5 минуты: 13.75, 10.75, 10.5, 9.75, 9.75, 10, 10, 9.75, 10, 9.5, 10, 10, 9.75, 9.5, 10, 9.75, 10, 10, 10, 9.5, 10, 9.75, 10, 10, 10.25, 10, 9.75, | 10, 10, 10.5, 11, 10.5, 10.75, 10, || 9.5, 9.75, 9, 9.25, 9.25, 8, 6.25, 3.25, 1.5, ||| 0.5, 0.5, 0.5.

За последующие 4 ч. 37 м. присоединилось еще 73 см^3 H_2. Всего присоединилось 484.5 см^3 H_2. (Кривая *2*, рис. 13).

10

К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ ДИВИНИЛА ИЗ НЕФТИ И ЕЕ ФРАКЦИЙ

(Совместно с *Г. М. Коганом*, *С. В. Кацман*, *Б. Д. Кустрей*, *В. Г. Моор*, *М. В. Угрюмовой* и *Г. С. Шантаровичем*)

(Из химической лаборатории Ленинградского государственного университета)

Известно, что при пирогенном разложении нефти образуется некоторое количество дивинила, изопрена и других двуэтиленовых углеводородов. Поэтому нефть при благоприятной конъюнктуре могла бы оказаться желанным сырьем для получения синтетического каучука.

Необходимой предпосылкой для практического осуществления такого процесса является нахождение среди нефтей или их фракций материала, который, будучи доступным и значительным по массе, давал бы хорошие выхода дивинила и изопрена. Поэтому подробное обследование нефтей различных типов и их фракций на предмет получения из них диолефинов являлось своевременным и необходимым.

Настоящая статья представляет сводку части результатов, полученных за период времени с 1926 по 1929 г.

Предлагаемый материал в некоторых частях нуждается в дальнейшей разработке. Тем не менее, считаем своевременным опубликование этих материалов ввиду того значения, какое сейчас получают в СССР вопросы синтеза каучука. Мы надеемся, что свою долю пользы эти материалы могут принести.

Исследование преследовало две задачи:

1) определить условия получения оптимальных выходов дивинила из различных фракций нефти;

2) выработать достаточно точный метод учета возникшего процессе пирогенации дивинила.

ОБСЛЕДОВАННЫЙ МАТЕРИАЛ

Предположено было начать обследование с нефтяных продуктов преимущественно Бакинского района. Материалом для работы служили бакинские нефть, мазут, бензин II сорта и четыре фракции бакинского бензина. Керосин и соляровое масло, служившие для работы, были кавказские; точнее определить происхождение этих двух продуктов не удалось.

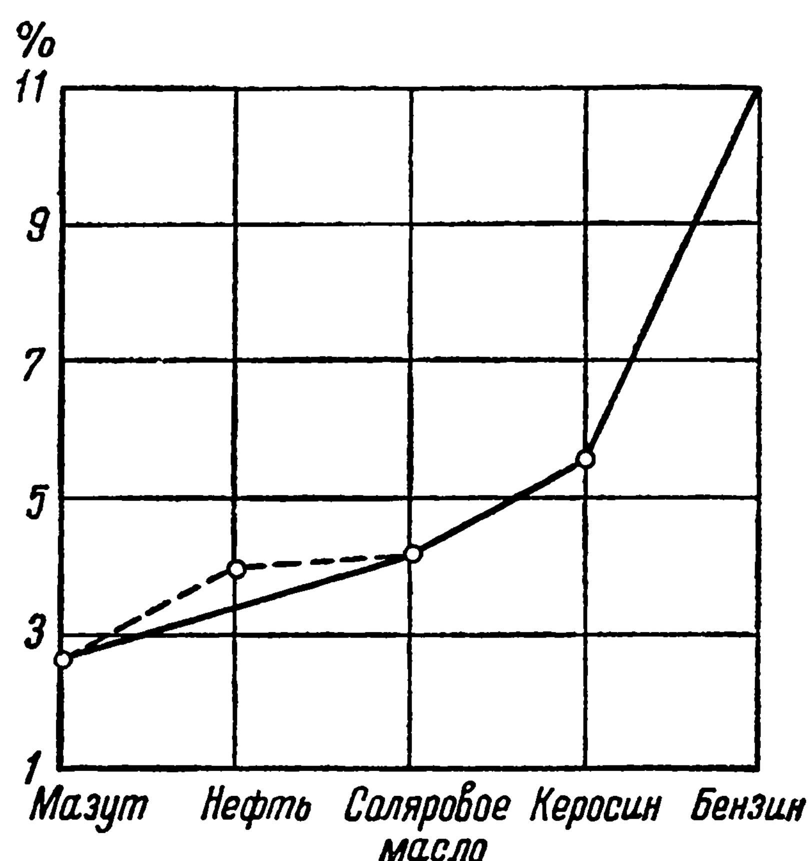


Рис. 1. Максимальные выхода дивинила при пирогенизации нефти и ее погонов.

Все эти материалы подробнее охарактеризованы в экспериментальной части.

Обследованные фракции дают совершенно отчетливую картину постепенного роста выходов от мазута через соляровое масло и керосин к бензину. Это видно на рис. 1. Мазут, соляровое масло, керосин и бензин лежат на плавной кривой. Нефть, как это и должно быть, выходит из ряда.

На рис. 1 видно, что размах выходов значителен: от 2.5% для мазута до 11% для бензина.

Мазут как сырье для получения дивинила по малости выходов представляет мало интереса. Средние выхода получаются из солярового масла и керосина: эти материалы по своей дешевизне и доступности могут быть рассматриваемы как подходящее сырье. Исключительный интерес представляет бензин по тем солидным выходам дивинила, которые он доставляет. Ввиду этого бензину как материалу для пирогенации было посвящено нами наибольшее внимание.

Несомненно, бакинский бензин II или III сорта в целом представляет удобный материал для получения дивинила. Однако, будучи смесью углеводородов различных типов и различного частичного веса, он может быть рационально использован лишь после

тщательного изучения, по возможности, узких его фракций. При этом, кроме химического значения отдельных фракций, необходимо иметь в виду и их долю в общей массе бензина.

Бакинский бензин, как показали исследования Марковникова, представляет смесь углеводородов предельных и нафтеновых. Первые отличаются значительно меньшими удельными весами, чем вторые. Этим различием и можно воспользоваться для характеристики отдельных фракций бакинского бензина.

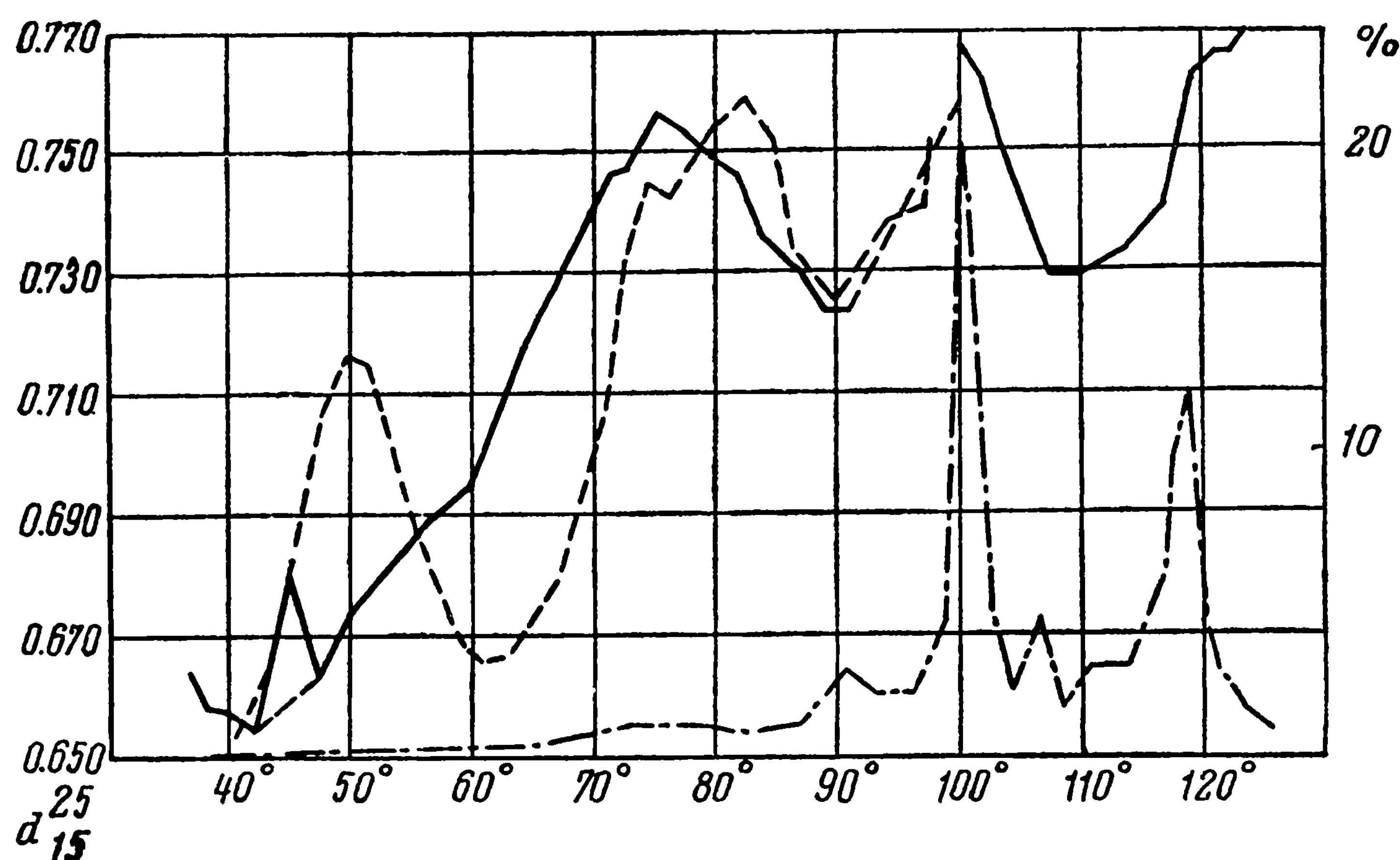


Рис. 2. Кривая удельных весов фракций бензина III сорта.

В 1915 г. мною была произведена перегонка значительных количеств бакинского бензина III сорта на 1000-ведерной колонне Саваля на б. Спиртоочистном заводе № 3 (теперь Опытный завод синтетического каучука литера „Б" в Ленинграде).[1] Перегонка велась с регулярным учетом температуры кипения, удельного веса и количества погона. Некоторые из полученных результатов представлены на рис. 2. Здесь по горизонтальной оси отложены температуры кипения погонов, по вертикальной оси слева отложены удельные веса погонов, а справа — их количество в процентах. Верхние кривые представляют изменение удельных весов погонов.

[1] Моим помощником в этом деле был А. Ф. Добрянский.

Кривая, вычерченная сплошной линией, — результат перегонки на заводской колонне Саваля. Пунктирная кривая взята из исследований Марковникова;[1] она дает результаты, полученные в лабораторных условиях, и приведена для сравнения.

На сплошной кривой видно три резко выраженных максимума удельных весов. Первый — $d_{15}^{25}=0.755$, лежащий около 75°, отвечает циклогексану, второй — $d_{15}^{25}=0.765$, лежащий около 100°, отвечает метилциклогексану и третий — $d_{15}^{25}=0.764-0.770$, лежащий около 120°, отвечает диметил-1,3-циклогексану. Удельные веса чистых углеводородов соответственно равны: $d_4^{20}=0.779$, 0.770 и 0.773.

Кроме этих весьма резко выраженных максимумов удельного веса, отвечающих фракциям бензина с преобладанием перечисленных выше нафтенов, на кривой имеется несколько слабо выраженных максимумов — при 72 и 117°. Первый, повидимому, отвечает метилциклопентану, а второй — диметил-1,1-циклогексану.

Два резких минимума удельного веса (при 90 и 108°) отвечают наличию более легких углеводородов, как это видно из сопоставлений верхней и нижней кривых того же чертежа. Нижняя кривая представляет количества двухградусных фракций, выраженные в процентах от общей массы бензина.

Наибольшие количества падают на фракции с максимумом удельных весов [при] 100, 117°. Меньшую, но все же значительную долю в общей массе занимают богатые парафинами фракции с минимумом удельного веса [при] 90, 108°.

Предположено было обследовать все сколько-нибудь значительные по массе фракции бензина. В настоящем исследовании приводятся результаты обследования лишь четырех фракций, отвечающих максимумам удельных весов.

УСТРОЙСТВО ПРИБОРА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

Пирогенное разложение нефти и ее фракций производилось в приборе, изображенном на рис. 6. Прибор состоял из печи, системы для конденсации продуктов пирогенного разложения и газометра.

---

[1] A., **301**, 154 (*1898*); B., **30**, 974 (*1897*).

Еще в 1913 г. Штаудингер экспериментально установил[1] значительную нестойкость дивинила при высоких температурах, что повлекло за собой применение короткого нагрева и быстрого охлаждения (закалки) продуктов пиролиза. Тогда же было установлено, что выхода дивинила повышаются с применением разрежения или разведения паров, подвергаемых пиролизу, инертными газами или парами.[2]

В основу конструкции печи, служившей нам для пирогенизации, положены были короткий нагрев и закалка током воды из крана. Ни сколько-нибудь значительного разрежения, ни разведения инертными газами мы не применяли.[3] Подробное описание прибора для пирогенации дано ниже, в экспериментальной части (рис. 6).

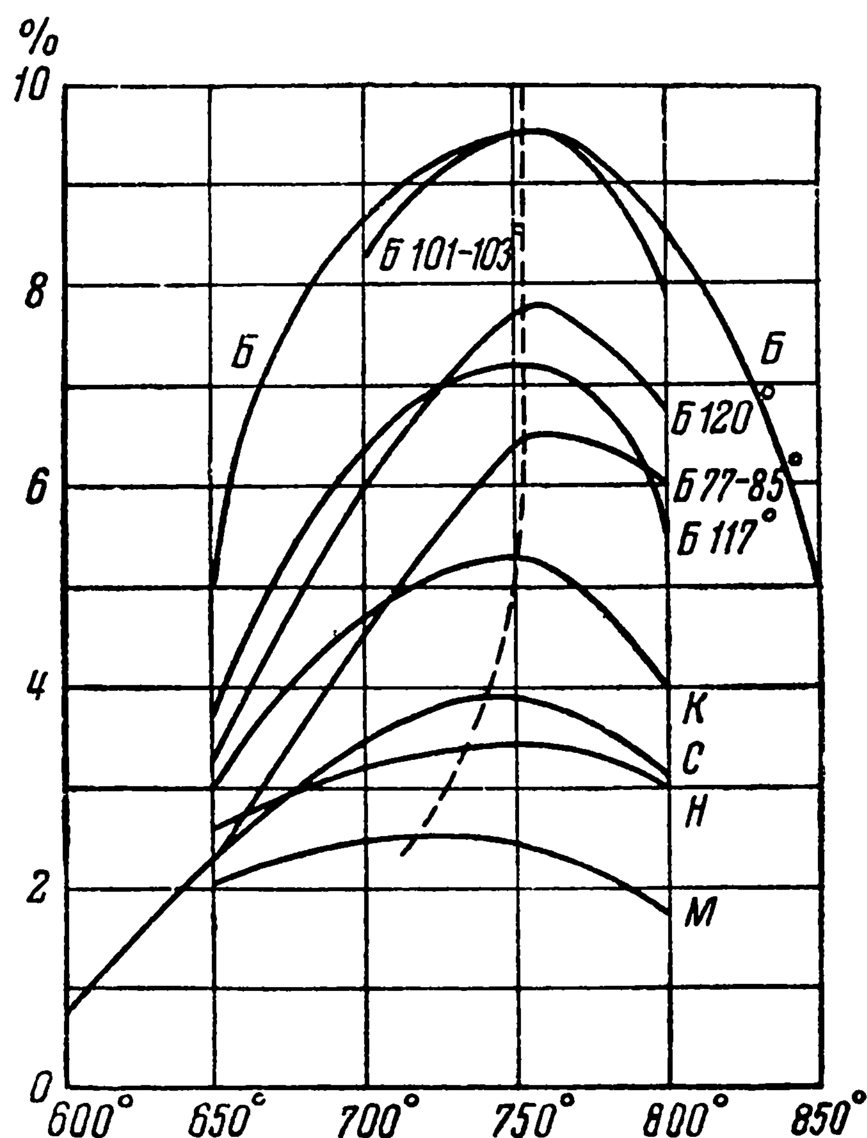


Рис. 3.

При отыскании наилучших условий для процесса изменению подлежали только две величины — температура и скорость процесса.

Сначала для некоторой взятой наугад скорости пропуска исследуемого материала через печь определялась рядом опытов температура, дающая наилучший выход дивинила. Температуры брались от 600 или 650° через каждые 50° до 800 или 850°. На рис. 3

---

[1] В., **46**, 2466 (*1913*).

[2] Германский патент № 249947 (*1910*); № 252499 (*1911*); № 262553 (*1912*); № 265172 (*1912*); № 270485 (*1913*).

[3] Описываемая здесь печь сконструирована по моему предложению Ф. Н. Вороновым в 1925 г. Она почти совпадает с печью, описанной В. А. Сорокиным [См.:] Резин. промышл., 4, *1928*.

представлены полученные результаты. Здесь по оси абсцисс отложены температуры опыта, а по оси ординат — выхода дивинила в процентах. Кривые обозначены начальными буквами тех материалов, которые они представляют (М — мазут, Н — нефть, Б — бензин и т. д.).

Из анализа рис. 3 можно сделать следующие выводы.

1. Выхода по фракциям нефти колеблются в широких пределах. Наименьшие выхода получаются из мазута: они увеличиваются, переходя через соляровое масло и керосин, и достигают наибольшей величины для бензина второго сорта и его фракции с температурой кипения 101—103°.

2. Если для тяжелых фракций (мазут, тяжелая нефть) выхода с изменением температуры колеблются незначительно (кривые пологи), то для легких фракций (керосин, бензин) изменения выходов с температурой достигают больших величин (кривые очень круты).

Поэтому выбор надлежащей температуры для процесса разложения легких фракций имеет первостепенное значение.

3. Точки оптимальных температур почти совпадают с некоторой кривой, проведенной на чертеже (рис. 3) пунктиром. Эта кривая очень определенно показывает, что чем легче фракция, тем выше лежит оптимальная температура процесса. Для мазута она приходится на 715°, а для бензиновых фракций — на 750—755°.

После отыскания оптимальной температуры процесса для каждого материала была проведена при этой температуре серия опытов с изменением скорости подачи в печь материала. Скорости варьировали от 0.1 до 1.0 см^3/мин. на 1 см^2 сечения трубки, служившей для разложения.

Результаты представлены на рис. 4. Здесь по оси абсцисс отложены скорости (в см^3/мин.), а по оси ординат — выхода дивинила в процентах. Общий облик кривых такой же, как и на рис. 3. Рассмотрение их позволяет сделать следующие выводы.

1. Для тяжелых фракций, включая и керосин, с изменением скорости подачи материала выхода дивинила изменяются незначительно. Для бензина же и его фракций изменение выходов очень

велико. Поэтому выбор надлежащей скорости для легких фракций — дело первостепенной важности.

2. Порядок выходов по фракциям сохранился тот же, что и на рис. 3, однако по изложенной в предыдущем пункте причине выхода из бензиновых фракций оказались значительно повышенными вследствие перехода к оптимальным скоростям, тогда как выхода для более тяжелых фракций остались почти неизмененными.

3. Оптимальные скорости для всех исследованных материалов колеблются очень мало и лежат в пределах 0.4—0.5 см³ на 1 см² сечения в минуту.

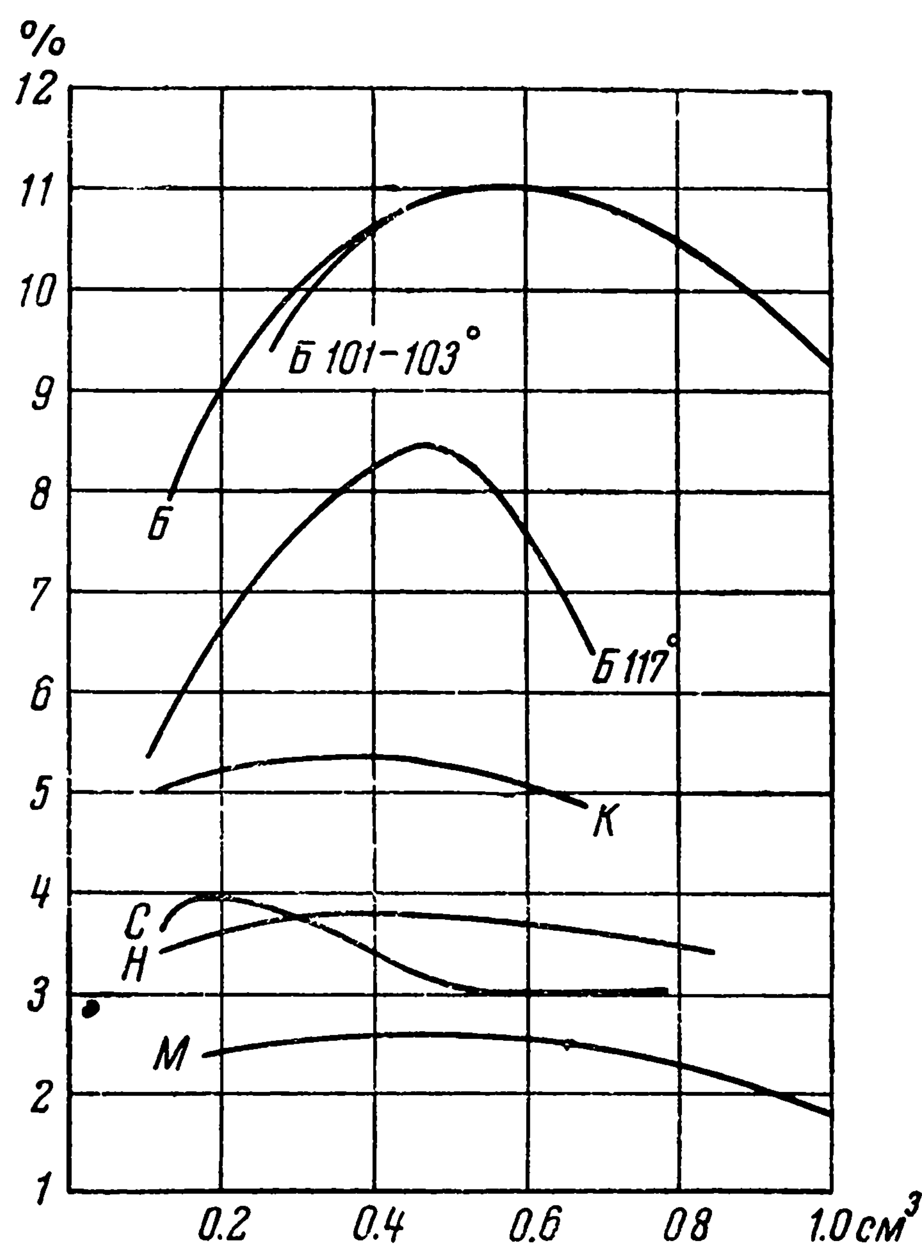


Рис. 4.

О СПОСОБЕ УЧЕТА ДИВИНИЛА ПО МЕТОДУ БРОМИРОВАНИЯ

Точное определение дивинила в продуктах пиролиза нефти и ее фракций представляется задачей большой трудности. С одной стороны, при пирогенном разложении нефти образуется очень большое число непредельных углеводородов всех возможных рядов: этиленовых, двуэтиленовых, а также одно- и двузамещенных ацетиленовых.

Первые члены этих рядов представляют частью газы, частью легколетучие жидкости, попадающие в виде паров в газ разложения. Доля дивинила в этом газе измеряется лишь немногими процентами. Все эти углеводороды присоединяют бром, образуя преимущественно жидкие ди- и тетрабромиды.

С другой стороны, многие углеводороды при реакции с бромом наряду с присоединением его подвергаются реакции замещения,

что ведет к образованию жидких трибромидов и пентабромидов. Особенно охотно реакция замещения идет с углеводородами, имеющими в молекуле третичный углеродный атом. Таковы изобутилен, триметилэтилен, некоторые гексилены и др. Для изобутилена, напр., в случае бромирования при 0° в смеси ди- и трибромидов, на долю трибромида приходится около 20%.[1]

С повышением температуры бромирования относительное количество трибромида еще увеличивается.

Приблизительно такие же количественные соотношения между ди- и трибромидами наблюдаются при бромировании триметилэтилена.

Если принять во внимание, что при пиролизе нефти изобутилен, триметилэтилен и вообще углеводороды с третичным углеродным атомом образуются в значительных количествах, доля продуктов замещения (преимущественно трибромидов) в общей массе бромидов должна быть принята очень существенной.

Дивинил способен образовать только кристаллические тетрабромиды, высокоплавкую форму с точкой плавления 118° и низкоплавкую с точкой плавления 39°. Из сопровождающих его углеводородов только пиперилен наряду с жидкими образует кристаллический тетрабромид. Для остальных спутников дивинила кристаллические бромиды или неизвестны (напр., для циклопентадиена) или образование их в сколько-нибудь значительных количествах мало вероятно (напр., для гексадиена-2,4).

Чистый дивинил, при пропускании в бром охлаждаемый ледяной водой, образует кристаллический продукт, плавящийся около 110°. Никаких жидких бромидов при этом не образуется. Такой тетрабромид был нами обработан по [Чамичиану] (Ciamician)[2] петролейным эфиром, в котором высокоплавкая форма практически нерастворима, а легкоплавкая — растворима. Таким образом было произведено разделение обеих форм и показано, что при бромировании чистого дивинила образуется около 9—10% легкоплавкой формы.

---

[1] Погоржельский, ЖРХО, **36**, 1500 (*1904*).

[2] B., **19**, 570 (*1886*); **21**, 1432 (*1888*).

Такой продукт можно считать чистым тетрабромидом дивинила и можно прямо по формуле вычислять отвечающее ему количество дивинила. Примеси других бромидов понижают температуру плавления чистого тетрабромида тем сильнее, чем их больше. Поэтому, имея тетрабромид с пониженной точкой плавления, а при пирогенном разложении нефти такие бромиды только и получаются, необходимо определить истинное содержание тетрабромидов дивинила в сыром тетрабромиде.

Мы пользовались бромидным методом в нижеследующей форме.

Газы разложения через холодильник и два охлаждаемых до 0° приемника проходили в два последовательных бром-аппарата (рис. 6). Непоглощаемые бромом составные части переводились в газометр. После окончания реакции весь прибор продувался воздухом для вытеснения в бром-аппараты газов разложения, наполнявших прибор. Количество дивинила, которое получалось благодаря этой операции, было, вообще говоря, незначительно, но вследствие малого количества материала, подвергавшегося пиролизу, в балансе опыта имело ощутительную долю. Смола, собиравшаяся в охлаждаемых приемниках, также продувалась воздухом для извлечения растворенного в ней дивинила.

Для иллюстрации того значения, которое имеет в общем балансе тот дивинил, который вытеснен из прибора и из смолы, приводим на рис. 5 данные, полученные в опыте с биби-эйбатской нефтью. Здесь кривыми *1*, *2*, *3* представлены выхода дивинила, вычисленные по весу „лепешки", считая всю лепешку за тетрабромид дивинила.

Кривая *1* представляет выход дивинила без учета той части его, которая осталась в приборе и в смоле. Кривая *2* представляет выход дивинила с учетом того дивинила, который был вытеснен из прибора, и кривая *3* — выход с учетом дивинила из прибора и смолы.

Полученная в итоге описанных выше операций жидкая смесь бромидов промывалась щелочью и водой, затем переносилась в баллон и отгонялась на кипящей водяной бане при давлении 10—20 мм для удаления тех бромидов, которые способны отгоняться при

температуре кипящей бани. Остаток в баллоне при охлаждении застывал в лепешку сырого тетрабромида. Начальная температура плавления его, определенная в открытой с обоих концов трубке с диаметром около 1.5—2 мм, колебалась от 63 до 76° в зависимости от примененной нефтяной фракции и условий процесса [1].

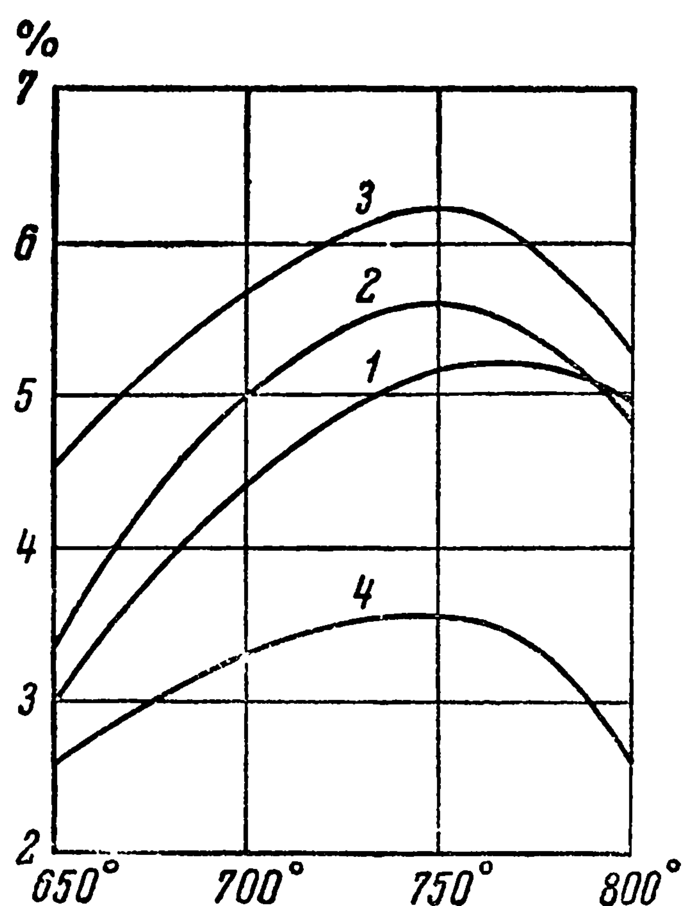


Рис. 5.

Столь низкая температура плавления говорит за наличие в лепешке значительного количества посторонних бромидов, и такая лепешка для непосредственного определения количества дивинила прямо по расчету совершенно непригодна.

Для определения истинного содержания тетрабромида дивинила в лепешке мы применяли следующий способ.

Бромиды лепешки регенерировались действием цинковых стружек в спиртовой среде. Выделяющийся газ, состоящий из смеси двуэтиленовых и этиленовых углеводородов, собирался в газометр над насыщенным раствором поваренной соли и подвергался анализу на этиленовые и двуэтиленовые углеводороды по способу А. Ф. Добрянского.[1] Этот способ, как мы убедились рядом опытов, дает точные цифры для двуэтиленовых углеводородов при их значительном содержании в газе. Такой именно случай представляет газ регенерации из лепешки. Он содержит 80—90% дивинила и 10—20% этиленовых углеводородов.

Регенерация газа из лепешки имеет ту выгоду, что входящие в состав лепешки трибромиды и другие продукты замещения при регенерации образуют продукты уплотнения и в газ не переходят. Кроме того, сопровождающие дивинил двуэтиленовые (изопрен, пиперилен, циклопентадиен, гексадиены) хотя регенерируются из

---

1 Нефтяное хозяйство, **9**, 574 (*1925*).

своих тетрабромидов, но, будучи жидкостями, после регенерации входят в газ в значительно уменьшенном количестве.[1] Наконец этиленовые, попавшие в газ после регенерации лепешки, учитываются при анализе газа по Добрянскому как таковые [[2]].

Оба тетрабромида дивинила, по нашим данным, регенерируются цинком в спиртовой среде одинаково легко и полно. При аккуратной работе регенерация достигает 90—95%.

Резюмируя изложенное выше, мы имеем: при принятом нами способе учета дивинила с регенерацией сырого тетрабромида цинком этиленовые углеводороды или отходят, или учитываются как таковые. Количество дивинила вследствие неизбежных потерь при регенерации уменьшается на 5—10%. Некоторое количество двуэтиленовых и следы ацетиленовых, попавших в газ регенерации, принимаются за дивинил, что несколько преувеличивает количество дивинила. Последней погрешностью в настоящем исследовании мы пренебрегали, вводя только поправку 10% на потерю дивинила при регенерации.

Произведенный по описанному способу анализ лепешек показал, что на долю тетрабромида дивинила в них приходится от 56 до 71% от веса лепешки (см. таблицы в экспериментальной части).

Выход дивинила должен быть рассчитан по исправленному весу сырого тетрабромида (лепешки).

На рис. 5 кривая *3* представляет выхода дивинила из биби-эйбатской нефти, рассчитанные по сырому дивинилу; они сильно преувеличены. Кривая *4* изображает выхода по исправленному весу сырого тетрабромида; они близки к действительности.

ВЫДЕЛЕНИЕ НЕРАЗЛОЖЕННОГО БЕНЗИНА ИЗ СМОЛЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ПОСЛЕ ПИРОЛИЗА

При пиролизе часть исходного материала ускользает от разложения и переходит в смолу. Для фракции бензина с температурой кипения 117°, $d_0^{15} = 0.7599$ мы располагали достаточным количе-

[1] В. А. Мокиевский указывает, что изопрен регенерируется цинком из дибромида на 70%. [См.:] ЖРХО, **30**, 895 (*1998*).

ством смолы, чтобы провести определение возврата исходного материала.

Смола была подвергнута фракционированной перегонке с шестишариковым дефлегматором Соковнина. Путем нескольких перегонок была выделена фракция, кипящая при 115—120°, $d_0^{15} = 0.7747$, в количестве около 10% от исходного бензина.

Опыт пиролиза этой фракции смолы был проведен при оптимальных условиях: температура 750°, скорость 0.45 см^3/мин. через 1 см^2 сечения трубки. Выход получен 7.6% — близкий к тому, что и для фракции 117°.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пирогенное разложение нефти и ее фракций производилось в приборе, изображенном на рис. 6.

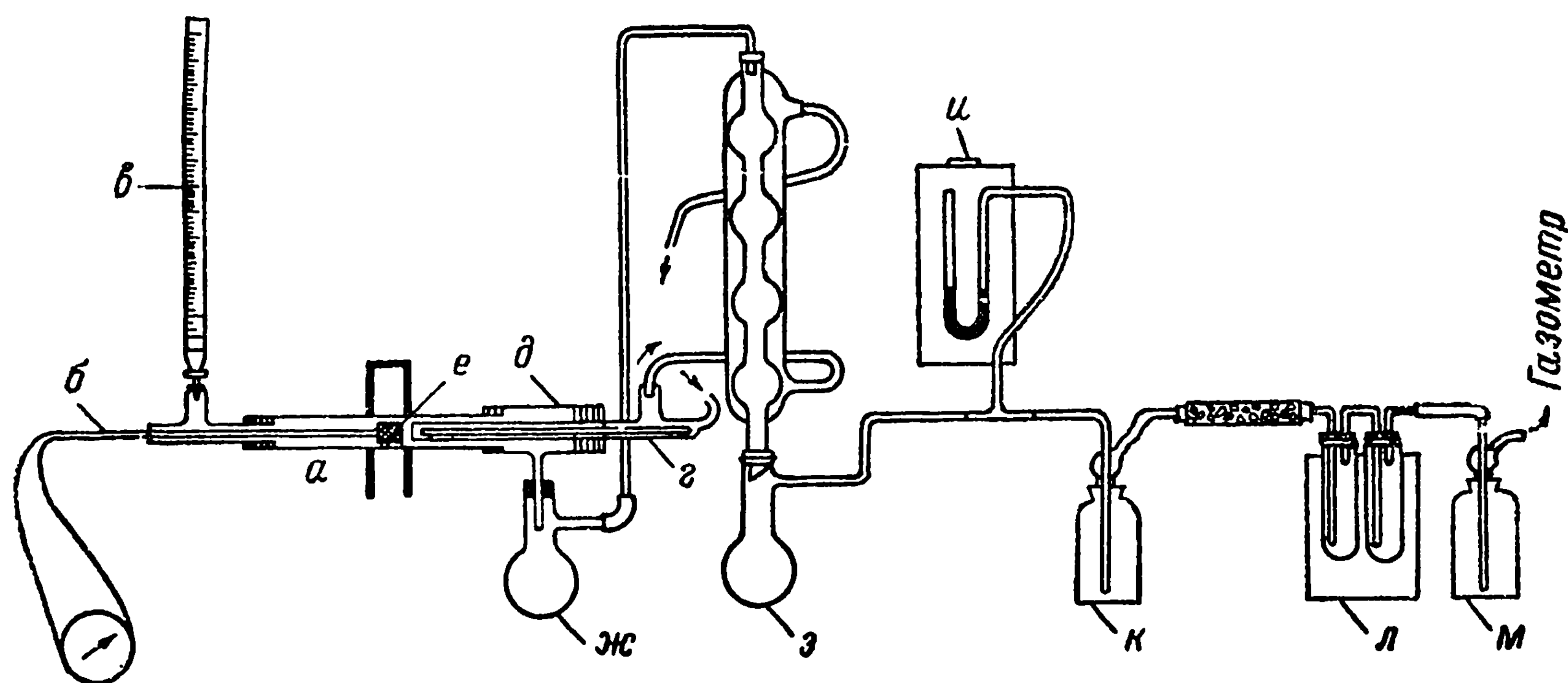


Рис. 6. Схема прибора для пирогенации.

Прибор состоял из печи и системы для конденсации продуктов разложения.

Печь была сделана из отрезка кварцевой трубки *а* внутреннего диаметра 1.7—2.0 см. Через передний конец кварцевой трубки входили платино-платинородиевая термопара в фарфоровом чехле *б* и конец бюретки с краном *в* для подачи в печь исследуемого материала. Через задний конец кварцевой трубки входил латунный

холодильник с проточной водой для закалки продуктов пирогенного разложения *г*. Продукты разложения поступали в латунную муфту *д*, охватывающую задний конец кварцевой трубки, и через припаянную к ней трубку поступали в конденсационную систему.

Внутри кварцевой трубки на расстоянии 1.5 см от конца холодильника помещалась колбаска *е* длиною в 4.5 см из свернутой в плотную спираль медной сетки, охватывающая конец термопары и заполняющая весь просвет трубки. Введение медной сетки преследовало задачу равномерного распределения тепла в нагреваемой зоне при возможно малом углеотложении.[1]

Часть трубки, занятая медной колбаской, была защищена асбестовой коробкой и нагревалась пламенем лампы Бартеля.

Конденсационная система состояла из приемника для смолы *ж*, холодильника с приемником *з*, ртутного манометра *и* для измерения давления в системе, промывной склянки с насыщенным раствором поваренной соли *к*, двух поглотителей с бромом *л*, склянки со щелочью для поглощения паров брома *м* и газометра. Последний на чертеже не показан. Перед поглотителями с бромом включалась трубочка с ватой для удержания взвешенных в газе частиц смолы.

Материал, подвергавшийся пирогенному разложению, подавался в печь по каплям. Скорость подачи регулировалась секундомером. Она варьировала от 0.1 до 1.0 $см^3$/мин. на 1 $см^2$ сечения трубки.

Продукты разложения закаливались латунным холодильником, по которому шел быстрый ток воды, далее они поступали в охлаждаемый ледяной водой приемник *ж* и затем, пройдя холодильник, попадали в охлаждаемый ледяной водой второй приемник *з*. Потерявший тяжелые составные части газ проходил последовательно через два бром-аппарата. Небромирующиеся составные части газа собирались в газометре. Газометр был сконструирован так, что засасывал газы, производя в печи и поглотительной системе разрежение, измеряемое 20—30 мм ртути.

Для одного опыта бралось 20—40 $см^3$ материала.

[1] Задерживающая углеотложение роль меди при реакции пиролиза была экспериментально выяснена С. В. Лебедевым и А. Ф. Добрянским. См. монографию А. Ф. Добрянского (Пирогенетическое разложение нефти, Пгр., 1922).

ОПИСАНИЕ ОПЫТОВ ПО ПИРОГЕНИЗАЦИИ НЕФТИ И ЕЕ ФРАКЦИЙ

Пирогенизация мазута. Мазут был получен из биби-эйбатской нефти отгонкой керосиновой фракции с перегретым паром до 250°. Удельный вес его 0.9351 (при 15°). Температура вспышки 152°.

Как видно из табл. 1, температурный оптимум лежит около 715°. При этой температуре выход дивинила на затраченный мазут достигает 2.55%.

Результаты изменения скорости пропускания мазута приведены в табл. 2. Оптимальная скорость 0.36 см^3/мин. через 1 см^2 поперечного сечения трубки.

По данным табл. 1 и 2 построены кривые выходов дивинила (рис. 3 и 4).

Пирогенизация солярового масла. Материалом для пирогенетического разложения служило соляровое масло удельного веса 0.8862 (при 15°). Вязкость масла 2.54 (при 20°). Температура вспышки 146°.

Перегонка 150 см^3 масла дала следующие результаты:

Первая капля 275°
275—310 — 38 см^3
310—360 — 72 „
Остаток — 39.5 „

Влияние температуры на выхода дивинила показано в табл. 3. Температурный оптимум лежит около 735°. Выход дивинила при 750° — 3.91%.

Опыты по выяснению зависимости выходов дивинила от скорости пропускания солярового масла сведены в табл. 4. Оптимальная скорость 0.16—0.24 см^3/мин. через 1 см^2 поперечного сечения трубки.

Эти данные представлены в виде кривых на рис. 3 и 4.

Пирогенизация керосина. В качестве материала для разложения был взят керосин удельного веса 0.8247 (при 15°).

Разгонкой по Энглеру были получены следующие фракции:

Фракция	120—150°	— 3.5%	Фракция	230—250°	— 17.3%
„	150—170	— 8.4	„	250—270	— 8.9
„	170—190	— 17.6	„	270—290	— 6.8
„	190—210	— 8.1	„	290—300	— 4.6
„	210—230	— 21.0	Остаток и потери		— 3.8

Табл. 5 содержит данные о выходах дивинила в зависимости от температуры. При оптимальной температуре 750° получается 5.22% дивинила на разложенный керосин.

Сводка опытов на варьирование скорости пропускания керосина приведена в табл. 6. Оптимальная скорость 0.46 $см^3$/мин. через 1 $см^2$.

Относящиеся к этим опытам кривые изображены на рис. 3—4.

Пирогенизация бензина. Пирогенизации подвергался бакинский бензин II сорта, удельного веса 0.7495 при 15°, давший при разгонке по Энглеру следующие фракции:

Фракция	35— 80°	— 0.4%	Фракция	105—110°	— 7.8%
„	80— 85	— 1.2	„	110—115	— 4.3
„	85— 90	— 18.2	„	115—120	— 2.0
„	95—100	— 20.0	„	120—125	— 1.3
„	100—105	— 15.1	„	125—129	— 0.9
			Остаток		— 1.0

Как видно из табл. 7 и 8, бензин дает значительные выхода дивинила, достигающие при оптимальной температуре и скорости 11.0%.

Графическое изображение зависимости выходов дивинила от температуры и от скорости пропускания бензина сделано на рис. 3 и 4.

Оптимальная температура 750°.

Наилучшая скорость пропускания бензина 0.48 $см^3$/мин. через 1 $см^2$ сечения печи.

Пирогенизация нефти. Для опытов была взята биби-эйбатская нефть: удельный вес 0.8952 (при 15°), вязкость 4.68, температура вспышки 42.3°.

Разгонкой по Энглеру получены следующие фракции:

Фракция	141—161°	— 1.6%	Фракция	251—261°	— 3.2%
„	161—171	— 1.2	„	261—271	— 1.8
„	171—181	— 2.5	„	271—281	— 4.0
„	181—191	— 2.8	„	281—291	— 4.6
„	191—201	— 3.6	„	291—301	— 1.0
„	201—211	— 2.7	„	301—311	— 2.8
„	211—221	— 2.6	„	311—321	— 2.4
„	221—231	— 2.3	„	321—331	— 2.6
„	231—241	— 4.0	„	331—341	— 4.4
„	241—251	— 2.8	„	341—351	— 4.9
			Остаток		— 42

Влияние температуры и скорости на выхода дивинила показано в табл. 9 и 10 и на рис. 3 и 4.

Наибольшие выхода получаются при температуре 750°.

Оптимальная скорость — 0.43 $см^3$/мин. на 1 $см^2$. Максимальный выход дивинила 3.73% на затраченную нефть.

Пирогенетическое разложение бензиновых фракций. Для опытов были взяты:

Фракция	77— 85°	с	удельным	весом	0.7036	(15°)
„	101—103	„	„	„	0.7364	(15)
„	117	„	„	„	0.7599	(15)
„	120.6	„	„	„	0.7707	(15)

Первые две фракции были получены повторной фракционированной разгонкой бакинского бензина II сорта на лабораторной колонке длиною в 1 м с набивкой из кусков стеклянной палочки и с двухшариковым дефлегматором; фракции 117 и 120.6° были получены разгонкой бакинского бензина III сорта на заводском колонном аппарате Саваля.

Низкий удельный вес фракции 77—85° указывает на наличие в ней наряду с циклогексаном значительных примесей парафиновых углеводородов.

Как видно из табл. 11—18, наибольший выход дивинила дает фракция 101—103° — до 11%.

Таблица 1

Мазут

№ опыта	Температура разложения [в °C]	Скорость подачи мазута (в см³/мин. на 1 см²)	Количество разложенного мазута (в см³)	Получено сырых бромидов (в г)	Температура плавления сырых бромидов [в °C]	Содержание тетрабромдивинила в сырых бромидах (в %)	Выход дивинила (в %)	Средний выход дивинила
1	650	0.36	20.0	4.73	69	56	2.05	
2	650	0.36	20.0	5.00	70	56	2.16	
3	650	0.36	20.2	4.73	71	56	2.04	2.08
4	700	0.36	20.2	5.80	72	56	2.49	
5	700	0.36	20.2	6.20	70.5	56	2.65	
6	700	0.36	20.0	5.68	74	56	2.46	
7	700	0.36	20.0	6.04	73.5	56	2.62	2.55
8	750	0.36	20.0	5.68	75	56	2.46	
9	750	0.36	20.0	5.82	71	56	2.53	
10	750	0.36	20.0	5.74	73	56	2.49	2.49
11	800	0.36	20.0	3.82	74.5	56	1.67	
12	800	0.36	20.2	4.01	69.5	56	1.76	
13	800	0.36	20.2	4.14	72	56	1.78	1.73

Таблица 2

Мазут

№ опыта	Температура разложения [в °C]	Скорость подачи мазута (в см³/мин. на 1 см²)	Количество разложенного мазута (в см³)	Получено сырых бромидов (в г)	Температура плавления сырых бромидов [в °C]	Содержание тетрабромдивинила в сырых бромидах (в %)	Выход дивинила (в %)	Средний выход дивинила
1	700	1.09	20.0	4.27	71	56	1.85	
2	700	1.09	20.0	4.18	74	56	1.81	
3	700	1.09	20.0	4.39	73	56	1.90	
4	700	1.09	20.0	4.00	72	56	1.77	
5	700	1.09	20.0	4.18	75	56	1.81	1.83
6	700	0.72	20.0	5.34	74	56	2.30	
7	700	0.72	20.1	5.63	71	56	2.42	
8	700	0.72	20.2	5.75	68	56	2.45	
9	700	0.72	19.8	5.35	73	56	2.34	2.38
10	700	0.36	20.0	5.91	69	56	2.56	
11	700	0.36	20.0	5.93	73	56	2.57	
12	700	0.36	20.1	5.95	72	56	2.56	2.56
13	700	0.18	19.9	5.49	73	56	2.38	
14	700	0.18	20.0	5.54	69	56	2.40	
15	700	0.18	20.1	5.35	74	56	2.30	2.36

Таблица 3

Соляровое масло

№ опыта	Температура разложения [в °C]	Скорость подачи солярового масла (в см³/мин. на 1 см²)	Количество разложенного масла (в см³)	Получено сырых бромидов (в г)	Температура плавления сырых бромидов [в °C]	Содержание тетрабромдивинила в сырых бромидах (в %)	Выход дивинила (в %)	Средний выход дивинила
1	600	0.24	40.0	4.01	69	56	0.92	
2	600	0.24	43.9	3.80	71	56	0.79	0.86
3	650	0.24	30.0	7.99	70	56	2.43	
4	650	0.24	30.0	8.45	69.5	56	2.57	
5	650	0.24	30.0	8.09	72	56	2.46	2.48
6	700	0.24	30.0	11.21	71	56	3.41	
7	700	0.24	22.0	8.77	70.5	56	3.64	
8	700	0.24	30.0	11.81	73	56	3.60	
9	700	0.24	27.0	10.5	72	56	3.55	
10	700	0.24	30.0	11.28	73	56	3.43	3.53
11	750	0.24	30.0	13.09	71	56	3.98	
12	750	0.24	30.0	12.36	69	56	3.76	
13	750	0.24	25.0	10.82	72	56	3.95	
14	750	0.24	30.0	12.99	70	56	3.95	
15	750	0.24	30.0	12.90	74	56	3.92	3.91
16	800	0.24	27.0	9.73	73	56	3.29	
17	800	0.24	30.0	10.65	70	56	3.24	
18	800	0.24	30.0	10.13	72	56	3.08	
19	800	0.24	30.0	10.62	70.5	56	3.23	
20	800	0.24	30.0	10.42	70	56	3.17	3.20

Таблица 4

Соляровое масло

№ опыта	Температура разложения [в °C]	Скорость подачи солярового масла (в см³/мин. на 1 см²)	Количество разложенного масла (в см³)	Получено сырых бромидов (в г)	Температура плавления сырых бромидов [в °C]	Содержание тетрабромдивинила в сырых бромидах (в %)	Выход дивинила (в %)	Средний выход дивинила
1	750	0.78	26.0	9.23	71	56	3.24	
2	750	0.78	25.0	8.49	69	56	3.10	
3	750	0.78	26.0	8.80	70	56	3.09	
4	750	0.78	27.0	9.11	71	56	3.18	3.13
5	750	0.48	30.0	10.26	72	56	3.12	
6	750	0.48	27.0	9.90	75	56	3.35	
7	750	0.48	30.0	10.65	74	56	3.24	
8	750	0.48	30.0	11.10	74.5	56	3.38	3.27
9	750	0.16	25.0	10.85	70	56	3.96	

Таблица 4 (*продолжение*)

№ опыта	Температура разложения [в °С]	Скорость подачи солярового масла (в см³/мин. на 1 см²)	Количество разложенного масла (в см³)	Получено сырых бромидов (в г)	Температура плавления сырых бромидов [в °С]	Содержание тетрабромдивинила в сырых бромидах (в %)	Выход дивинила (в %)	Средний выход дивинила
10	750	0.16	25.0	10.68	70	56	3.90	
11	750	0.16	25.0	11.39	65.5	56	4.16	
12	750	0.16	25.0	10.68	74	56	3.90	3.98
13	750	0.12	25.0	9.53	71	56	3.48	
14	750	0.12	25.0	10.19	74	56	3.72	
15	750	0.12	25.0	9.61	75	56	3.54	
16	750	0.12	25.0	10.08	70	56	3.68	3.60

Таблица 5

Керосин

№ опыта	Температура разложения [в °С]	Скорость подачи керосина (в см³/мин. на 1 см²)	Количество разложенного керосина (в см³)	Получено сырых бромидов (в г)	Температура плавления сырых бромидов [в °С]	Содержание тетрабромдивинила в сырых бромидах (в %)	Выход дивинила (в %)	Средний выход дивинила
1	650	0.23	20	5.77	68.0	59.1	2.99	
2	650	0.23	20	5.89	67.3	59.1	3.05	
3	650	0.23	20	6.37	65.9	59.1	3.30	3.11
4	700	0.23	20	9.01	67.2	59.1	4.67	
5	700	0.23	20	9.51	66.0	59.1	4.93	
6	700	0.23	20	9.27	67.0	59.1	4.80	4.8
7	750	0.23	20	10.30	67.4	59.1	5.33	
8	750	0.23	20	9.92	68.0	59.1	5.14	
9	750	0.23	20	10.30	70.1	59.1	5.19	5.22
10	800	0.23	20	7.73	70.1	59.1	4.00	
11	800	0.23	20	7.46	67.5	59.1	3.86	
12	800	0.23	20	7.36	66.8	59.1	3.81	3.89

Таблица 6

Керосин

№ опыта	Температура разложения [в °C]	Скорость подачи керосина (в см³/мин. на 1 см²)	Количество разложенного керосина (в см³)	Получено сырых бромидов (в г)	Температура плавления сырых бромидов [в °C]	Содержание тетрабромдивинила в сырых бромидах (в %)	Выход дивинила (в %)	Средний выход дивинила
1	750	0.23	20	10.18	70	59.1	5.27	
2	750	0.23	20	9.60	68.3	59.1	4.97	
3	750	0.23	20	10.19	68.5	59.1	5.28	5.17
4	750	0.46	20	10.28	67.7	59.1	5.32	
5	750	0.46	20	10.20	69.4	59.1	5.28	
6	750	0.46	20	10.13	65.9	59.1	5.24	5.28
7	750	0.115	20	9.90	71	59.1	5.13	
8	750	0.115	20	10.00	69.7	59.1	5.18	
9	750	0.115	20	9.80	68.6	59.1	5.07	5.12
10	750	0.69	20	9.72	69.0	59.1	5.03	
11	750	0.69	20	9.90	68.8	59.1	5.13	
12	750	0.69	20	8.50	68.0	59.1	4.40	4.85

Таблица 7

Бензин

№ опыта	Температура разложения [в °C]	Скорость подачи бензина (в см³/мин. на 1 см²)	Количество разложенного бензина (в см³)	Получено сырых бромидов (в г)	Температура плавления сырых бромидов [в °C]	Содержание тетрабромдивинила в сырых бромидах (в %)	Выход дивинила (в %)	Средний выход дивинила
1	650	0.24	40	15.6	67	65	4.94	
2	650	0.24	40	16.0	68	65	5.07	5.0
3	700	0.24	40	28.0	72	65	8.77	
4	700	0.24	40	27.6	70	65	8.64	
5	700	0.24	40	27.0	70.5	65	8.45	8.62
6	750	0.24	40	30.1	70	66	9.50	
7	750	0.24	40	30.3	73	66	9.57	
8	750	0.24	40	30.05	71	66	9.50	9.52
9	800	0.24	40	25.0	70	70	8.47	
10	800	0.24	40	24.5	73	70	8.26	
11	800	0.24	40	25.2	72	70	8.47	8.4
12	850	0.24	40	17.1	63	62	5.08	
13	850	0.24	40	16.7	66	62	4.96	5.02

Таблица 8

Бензин

№ опыта	Температура разложения [в °C]	Скорость подачи бензина (в см³/мин. на 1 см²)	Количество разложенного бензина (в см³)	Получено сырых бромидов (в г)	Температура плавления сырых бромидов [в °C]	Содержание тетрабромдивинила в сырых бромидах (в %)	Выход дивинила (в %)	Средний выход дивинила
1	750	0.12	40	25.2	72	66	8.05	
2	750	0.12	40	24.6	70	66	7.85	7.95
3	750	0.48	40	34.2	72	66	0.89	
4	750	0.48	40	35.7	68	66	11.28	
5	750	0.48	40	35.0	71	66	11.08	11.08
6	750	0.96	40	31.0	68	66	9.83	
7	750	0.96	40	30.0	72	66	9.50	
8	750	0.96	40	30.4	71	66	9.64	9.66

Таблица 9

Нефть

№ опыта	Температура разложения [в °C]	Скорость подачи нефти (в см³/мин. на 1 см²)	Количество разложенной нефти (в см³)	Получено сырых бромидов (в г)	Температура плавления сырых бромидов [в °C]	Содержание тетрабромдивинила в сырых бромидах (в %)	Выход дивинила (в %)	Средний выход дивинила
1	650	0.22	30	8.56	68.7	57.0	2.63	
2	650	0.22	30	8.46	70.5	57.0	2.60	
3	650	0.22	30	8.17	66.2	57.0	2.51	2.58
4	700	0.22	30	10.61	65.6	57.6	3.26	
5	700	0.22	30	10.58	70.0	57.6	3.25	
6	700	0.22	30	10.71	67.5	57.6	3.29	3.27
7	750	0.22	30	11.74	71.5	57.0	3.60	
8	750	0.22	30	11.46	64.0	57.0	3.52	
9	750	0.22	30	11.99	69.4	57.0	3.68	
10	750	0.22	30	11.77	70.0	57.0	3.62	3.60
11	800	0.22	30	9.46	71.0	58.3	2.97	
12	800	0.22	30	9.97	71.0	58.3	3.13	
13	800	0.22	30	9.88	66.7	58.3	3.10	3.07

Таблица 10

Нефть

№ опыта	Температура разложения [в °C]	Скорость подачи нефти (в $см^3$/мин. на 1 $см^2$)	Количество разложенной нефти (в $см^3$)	Получено сырых бромидов (в г)	Температура плавления сырых бромидов [в °C]	Содержание тетрабромдивинила в сырых бромидах (в %)	Выход дивинила (в %)	Средний выход дивинила
1	750	0.84	30	11.03	68.0	57	3.39	
2	750	0.84	30	11.38	69.0	57	3.45	
3	750	0.43	30	12.24	70.5	57	3.76	
4	750	0.43	30	12.31	66.5	57	3.78	
5	750	0.43	30	11.92	68.8	57	3.66	3.73
6	750	0.22	30	—	70.2	57	3.60	3.60
7	750	0.11	30	11.01	66.4	57	3.38	
8	750	0.11	30	10.71	67.1	57	3.29	3.34

Таблица 11

Фракция 77—85°

№ опыта	Температура разложения [в °C]	Скорость подачи фракции бензина (в $см^3$ мин. на 1 $см^2$)	Количество разложенной фракции бензина (в $см^3$)	Получено сырых бромидов (в г)	Температура плавления сырых бромидов [в °C]	Содержание тетрабромдивинила в сырых бромидах (в %)	Выход дивинила (в %)	Средний выход дивинила
1	650	0.22	30	4.71	72	67.8	2.20	
2	650	0.22	30	4.82	73	67.8	2.24	
3	650	0.22	30	4.84	73	67.8	2.26	2.23
4	700	0.22	30	9.53	72	67.8	4.40	
5	700	0.22	30	9.66	74	67.8	4.50	
6	700	0.22	30	9.71	73	67.8	4.52	4.47
7	750	0.22	30	14.09	74	67.8	6.56	
8	750	0.22	30	14.04	72	67.8	6.53	
9	750	0.22	30	13.98	71	67.8	6.15	
10	750	0.22	30	14.01	72	67.8	6.52	6.53
11	800	0.22	30	12.74	72	67.9	5.94	
12	800	0.22	30	12.90	71	67.8	6.01	
13	800	0.22	30	13.86	73	67.8	5.99	5.98

Таблица 12

Фракция 77—85°

№ опыта	Температура разложения [в °C]	Скорость подачи фракции бензина (в см³/мин. на 1 см²)	Количество разложенной фракции бензина (в см³)	Получено сырых бромидов (в г)	Температура плавления сырых бромидов [в °C]	Содержание тетрабромдивинила в сырых бромидах (в %)	Выход дивинила (в %)	Средний выход дивинила
1	750	0.11	30	13.02	73	67.8	6.07	
2	750	0.11	30	13.05	74	67.8	6.08	6.08
3	750	0.44	30	16.17	72	67.8	7.54	
4	750	0.44	30	16.04	74	67.8	7.46	
5	750	0.44	30	16.14	74	67.8	7.47	7.50
6	750	0.66	30	11.94	75	67.8	5.57	
7	750	0.66	30	17.99	76	67.8	5.59	
8	750	0.66	30	11.86	75	67.8	5.53	5.56

Таблица 13

Фракция 101—103°

№ опыта	Температура разложения [в °C]	Скорость подачи фракции (в см³/мин. на 1 см²)	Количество разложенной фракции (в см³)	Получено сырых бромидов (в г)	Температура плавления сырых бромидов [в °C]	Содержание тетрабромдивинила в сырых бромидах (в %)	Выход дивинила (в %)	Средний выход дивинила
1	700	0.24	40	25.6	69	65.5	8.19	
2	700	0.24	40	26.6	71	65.5	8.41	8.3
3	750	0.24	40	29.8	71	65.5	9.50	
4	750	0.24	40	30.5	70	65.5	9.72	
5	750	0.24	40	30.2	71	65.5	9.62	9.6
6	800	0.24	40	24.6	72	65.5	7.86	
7	800	0.24	40	24.2	70	65.5	7.73	7.8

Таблица 14

Фракция 101—103°

№ опыта	Температура разложения [в °C]	Скорость подачи фракции (в см³/мин. на 1 см²)	Количество разложенной фракции (в см³)	Получено сырых бромидов (в г)	Температура плавления сырых бромидов [в °C]	Содержание тетрабромдивинила в сырых бромидах (в %)	Выход дивинила (в %)	Средний выход дивинила
1	750	0.48	40	34.8	72	65.5	11.10	
2	750	0.48	40	34.4	71	65.5	11.00	11.0
3	750	0.96	40	30.8	71	65.5	9.83	
4	750	0.96	40	30.0	71	65.5	9.56	9.7

Таблица 15

Фракция 117°

№ опыта	Температура разложения [в °C]	Скорость подачи фракции (в $см^3$/мин. на 1 $см^2$)	Количество разложенной фракции (в $см^3$)	Получено сырых бромидов (в г)	Температура плавления сырых бромидов [в °C]	Содержание тетрабромдивинила в сырых бромидах (в %)	Выход дивинила (в %)	Средний выход дивинила
1	650	0.22	40.0	10.97	75	71	3.71	
2	650	0.22	40.0	12.32	76	71	4.14	
3	650	0.22	40.0	11.64	74	71	3.89	
4	650	0.22	40.6	11.15	75	71	3.76	3.87
5	700	0.22	40.0	19.03	75	71	6.44	
6	700	0.22	40.6	20.02	74	71	6.67	
7	700	0.22	40.0	18.75	75	71	6.40	
8	700	0.22	40.0	19.25	75	71	6.52	6.52
9	750	0.22	40.0	21.15	72	71	7.18	
10	750	0.22	40.0	21.53	74	71	7.29	
11	750	0.22	40.0	21.21	70	71	7.18	
12	750	0.22	41.2	22.70	74	71	7.46	7.30
13	750	0.22	40.0	21.69	72	71	7.35	
14	800	0.22	40.0	16.39	74	71	5.48	
15	800	0.22	40.0	16.29	72	71	5.45	
16	800	0.22	40.0	15.07	70	71	5.37	
17	800	0.22	40.0	15.97	73	71	5.34	5.41

Таблица 16

Фракция 117°

№ опыта	Температура разложения [в °C]	Скорость подачи фракции (в $см^3$/мин. на 1 $см^2$)	Количество разложенной фракции (в $см^3$)	Получено сырых бромидов (в г)	Температура плавления сырых бромидов [в °C]	Содержание тетрабромдивинила в сырых бромидах (в %)	Выход дивинила (в %)	Средний выход дивинила
1	750	0.11	30	14.38	73	71	6.50	
2	750	0.11	30	14.48	74	71	6.55	6.59
3	750	0.44	40	24.61	72	71	8.34	
4	750	0.44	40	14.74	74	71	8.38	
5	750	0.44	40	24.81	74	71	8.40	8.37
6	750	0.66	30	14.10	73	71	6.38	
7	750	0.66	30	14.17	73	71	6.40	
8	750	0.66	30	14.19	76	71	6.40	6.39

Таблица 17

Фракция 120.6°

№ опыта	Температура разложения [в °C]	Скорость подачи фракции (в см³/мин. на 1 см²)	Количество разложенной фракции (в см³)	Получено сырых бромидов (в г)	Температура плавления сырых бромидов [в °C]	Содержание тетрабромдивинила в сырых бромидах (в %)	Выход дивинила (в %)	Средний выход дивинила
1	650	0.22	30	7.60	75	69	3.23	
2	650	0.22	30	7.66	76	69	3.31	
3	650	0.22	30	7.74	76	69	3.33	3.24
4	700	0.22	30	13·24	75	69	5.73	
5	700	0.22	30	13.35	74	69	5.78	
6	700	0.22	30	13.41	73	69	5.80	3.77
7	750	0.22	30	17.60	72	69	7.62	
8	750	0.22	30	17.86	70	69	7.73	
9	750	0.22	30	18.01	73	69	7.80	
10	750	0.22	30	18.02	72	69	7.80	7.74
11	800	0.22	30	15.44	72	69	6.69	
12	800	0.22	30	15.54	74	69	6.74	
13	800	0.22	30	15.64	73	69	6.76	6.73

Таблица 18

Фракция 120.6°

№ опыта	Температура разложения [в °C]	Скорость подачи фракции (в см³/мин. на 1 см²)	Количество разложенной фракции (в см³)	Получено сырых бромидов (в г)	Температура плавления сырых бромидов [в °C]	Содержание тетрабромдивинила в сырых бромидах (в %)	Выход дивинила (в %)	Средний выход дивинила
1	750	0.11	30	14.53	73	69	6.25	
2	750	0.11	30	14.42	73	69	6.20	6.27
3	750	0.44	30	17.09	74	69	7.40	
4	750	0.44	30	17.10	75	69	7.40	
5	750	0.44	30	17.17	75	69	7.44	7.41
6	750	0.66	30	15.26	74	69	6.61	
7	750	0.66	30	15.86	74	69	6.81	
8	750	0.66	30	15.38	73	69	6.66	6.69

Для всех фракций бензина оптимальная температура лежит при 750°.

Наилучшая скорость пропуска материала в печи для всех бензиновых фракций — около 0.45 см^3/мин. на 1 см^2 сечения печи.

ВЫВОДЫ[3]

1. Выхода дивинила при пиролизе различных фракций нефти колеблются в широких пределах. Наименьшие выходы получаются из мазута (2.5%). Они увеличиваются, переходя через соляровое масло и керосин, и достигают наибольшей величины для бензина (11%).

2. Оптимальные температуры пиролиза тем выше, чем легче фракция нефти. Для мазута она лежит около 715°, а для бензина — при 750°.

3. Выхода дивинила для тяжелых фракций с отклонением от оптимальных условий температуры и скорости подачи материала в печь падают незначительно. Для легких же фракций это падение очень велико.

4. В статье дан достаточно точный способ определения дивинила в газе разложения методом бромирования.

11
О ПОЛУЧЕНИИ ДИВИНИЛА НЕПОСРЕДСТВЕННО ИЗ СПИРТА

Образование дивинила из этилового спирта было впервые констатировано В. Н. Ипатьевым.[1] Пропуская пары спирта над мелко раздробленным металлическим алюминием при 580—680°, он получил в газах разложения небольшое количество дивинила — доли одного процента на затраченный спирт. Ввиду высокой температуры процесса и малого выхода дивинила этот случай надо рассматривать не как синтез дивинила из спирта, а как пиролиз спирта, сопровождающийся образованием дивинила.

Сейчас на основании очень большого экспериментального материала можно считать установленным, что дивинил является одной из самых обычных форм, в которые складываются углеводородные осколки при реакциях пирогенного разложения. Это наблюдается при пирогенном разложении как высокомолекулярных форм (напр., мазута), так и веществ, имеющих в молекуле меньше углеродных атомов, чем в молекуле дивинила. Так, доказано, что этилен[2] образует небольшое количество дивинила, будучи подвергнут пиролизу при 750°.

Синтезом дивинила из спирта можно было бы считать процесс Остромысленского,[3] где дивинил получается действием окиси алюминия на смесь уксусного альдегида и этилового спирта, так как

---

[1] J. pr., [2], **67**, 420 (*1903*).

[2] Zanetti, Suydam and Offner, J. Am. Ch. Soc., **44**, 2036 (*1922*).

[3] ЖРХО, **47**, 1494 (*1915*).

уксусный альдегид можно считать продуктом, получающимся из этилового спирта.

Безусловным синтезом дивинила из этилового спирта является описываемый ниже способ, разработанный автором и испытанный в полузаводском масштабе и на Опытном заводе.

Сущность способа легко усмотреть из формулировки патентов, выданных на этот способ.

Английский патент — заявлен 30 I 1929 № 3128, выдан 30 VI 1930 № 331482:

1) процесс приготовления диолефинов, заключающийся в нагревании метилового, этилового или пропиловых спиртов или смесей их со смесью, содержащей катализатор, способный вызывать отщепление водорода, и катализатор, способный вызывать отщепление воды;

2) процесс приготовления диолефинов, как указано в пункте 1, отличающийся применением пониженного давления и быстрого охлаждения продуктов реакции;

3) процесс приготовления бутадиена по указанию пунктов 1 и 2, отличающийся тем, что этиловый спирт нагревается со смесью окисей алюминия и цинка.

Патент, выданный в СССР № 24393 от 24 XI 1931.

Способ получения диолефинов из спиртов, отличающийся тем, что водные или безводные метиловый, этиловый, пропиловый, изопропиловый спирты или смесь их подвергаются нагреванию в присутствии катализаторов, отщепляющих из спиртов одновременно как воду, так и водород, напр. окись урана, или смесей катализаторов, отщепляющих от спиртов воду, с катализаторами, отщепляющими водород, напр. гидросиликата или окиси алюминия с окислами или солями цинка, марганца и т. п.

Первоначально помощниками автора в лабораторной разработке способа были: А. В. Воронова, Ф. Н. Воронов, И. А. Волжинский, С. Г. Кибиркитис, В. П. Краузе, Я. М. Слободин, А. И. Якубчик. Первые два вскоре от работы отошли; к работе присоединились Г. Г. Коблянский и ряд других химиков. Число их быстро росло

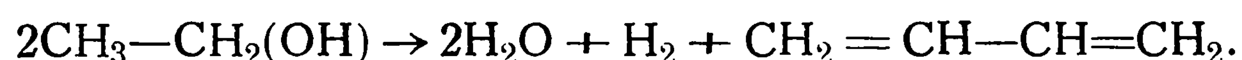
с переходом сначала к опытной установке, потом к Опытному заводу и, наконец, к ряду больших заводов.

Имена участников работы будут напечатаны при публикации тех частей работы, в кототых они принимали непосредственное участие.

В основном способ разработан в Лаборатории общей химии Военно-медицинской академии. Дальнейшее развитие и приспособление к условиям Опытного завода он получил в Лаборатории синтетического каучука при Ленинградском университете и в Центральной научно-исследовательской лаборатории Опытного завода литера „Б“ в Ленинграде.

I. О ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ДИВИНИЛА НЕПОСРЕДСТВЕННО ИЗ СПИРТА

При разработке способа получения дивинила из спирта в основу способа было положено уравнение



$$2CH_3{-}CH_2(OH) \rightarrow 2H_2O + H_2 + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2.$$

Написание этого уравнения не предрешает вопроса о том, как протекает этот процесс в действительности: в одну фазу или проходит через некоторые промежуточные этапы. Такой „идеальный“ процесс получения дивинила из спирта должен был бы дать на 100 частей разложенного спирта:

Дивинила	58.7%
Водорода	2.2
Воды	39.1

Для осуществления его необходимо поставить спирт в такие условия, чтобы вода и водород были отщеплены одновременно. Это достигается применением смеси катализаторов, отщепляющих от спирта воду, с катализаторами, отщепляющими водород. При этом действительно удается получить дивинил в таких количествах, которые позволяют принять для процесса приведенное выше уравнение.

В „реальном“ процессе дивинил является главным продуктом реакции, но все же количество его значительно снижено по сравнению с „идеальным“ процессом. Лучшие выхода, до сих пор

достигнутые, колеблются около цифры 30% дивинила на затраченный спирт. Это составляет несколько более половины теоретического выхода.

Выхода снижены вследствие развития многочисленных побочных реакций. Важнейшие из них: образование этилена, уксусного альдегида, диэтилового эфира, бутилена и др.

Для того чтобы выяснить роль побочных реакций в процессе, было поставлено значительное число опытов по контактному разложению спирта на катализаторах различного состава, а также по контактному разложению главнейших побочных продуктов.

Описание большей части указанных опытов оставлено до другого места. Здесь для освещения роли главнейших побочных реакций достаточно будет привести серию опытов разложения спирта на катализаторе, состав которого менялся от 100% компонента, производящего водородно-альдегидное расщепление (компонент А), до 100% компонента, вызывающего водно-этиленовое расщепление (компонент В).

В отдельных опытах этой серии состав катализаторов был таков: 100% A; 90% A + 10% B; 75% A + 25% B; 50% A + 50% B; 25% A + 75% B; 10% A + 90% B; 100% B.

Контактирование производилось на метровом слое катализатора при 435—445°.

Результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1—6.

[На рис. 1—6 по] оси абсцисс отложен состав катализатора, а по оси ординат: для рис. 1 — объемные проценты образовавшихся в процессе водорода и этилена; для рис. 2 — весовые проценты главнейших продуктов реакции; для рис. 3 — содержание дивинила (в г) в 1 л газа; для рис. 4 — объемные проценты образовавшихся в процессе окиси углерода и предельных углеводородов; для рис. 5 — газообразование (в л) на 1 кг спирта, пропущенного через печь и затраченного в процессе; для рис. 6 — возврат не вошедшего в реакцию спирта.

Как видно из табл. 1 и рис. 1—6, примененный в опыте водородотщепляющий компонент А является таковым только по преимуществу. Вследствие этого количества водорода и альдегида являются по-

ниженными по сравнению с „идеальным" процессом. Появляются в незначительных количествах этилен, дивинил и эфир.

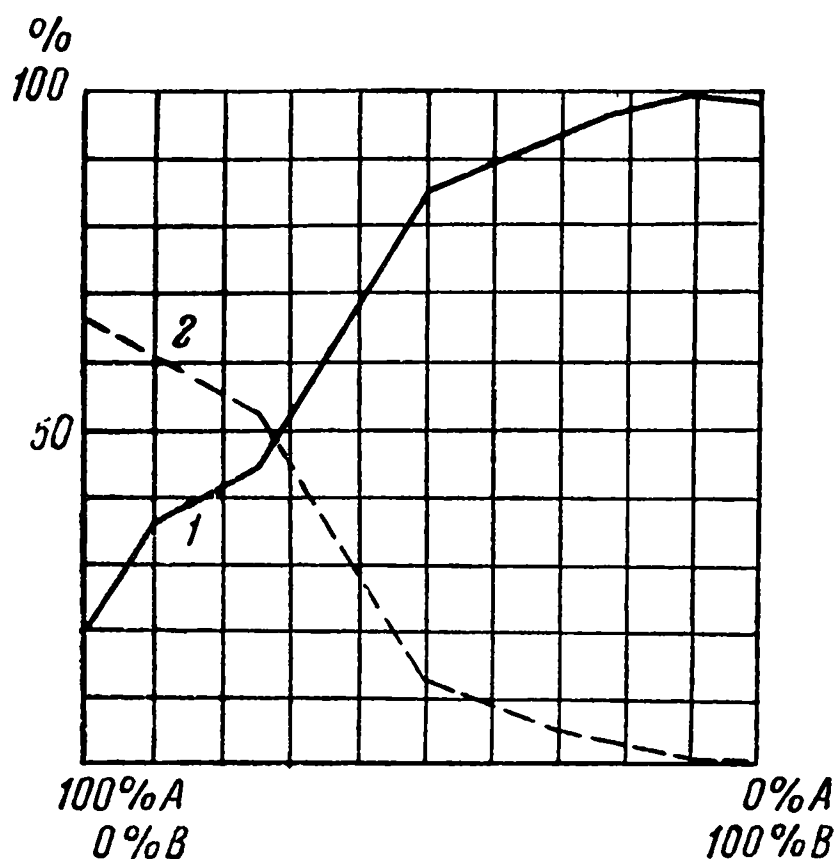


Рис. 1.

1 — количество этилена в объемных процентах; *2* — количество водорода в объемных процентах.

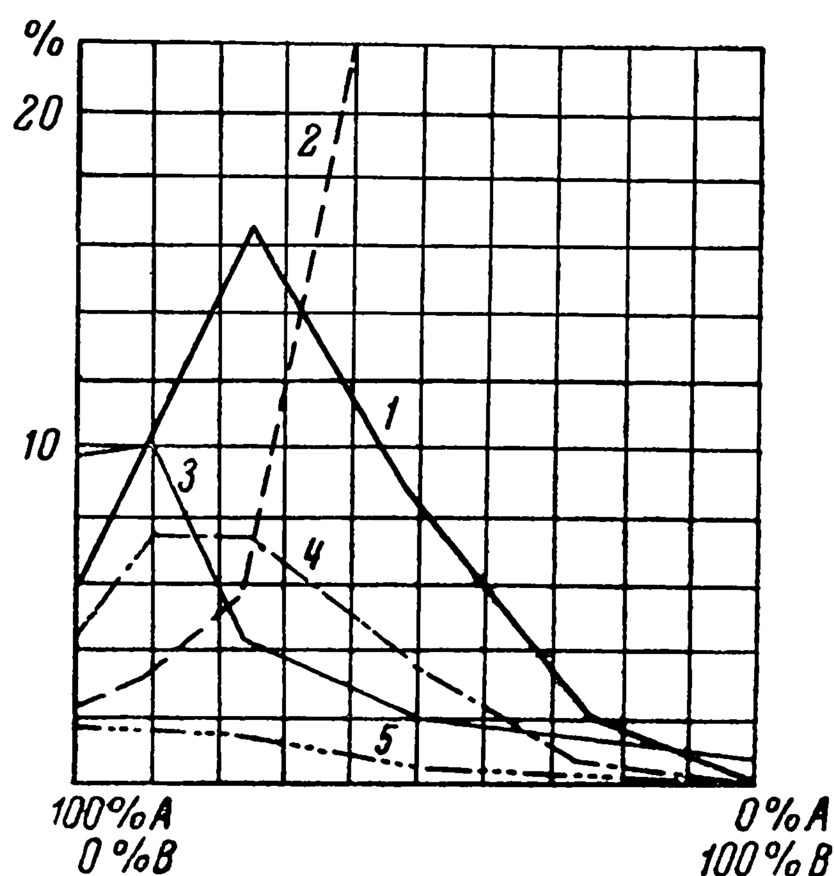


Рис. 2.

1 — количество дивинила в весовых процентах; *2* — количество этилена в весовых процентах; *3* — количество альдегида в весовых процентах; *4* — количество эфира в весовых процентах; *5* — количество водорода в весовых процентах.

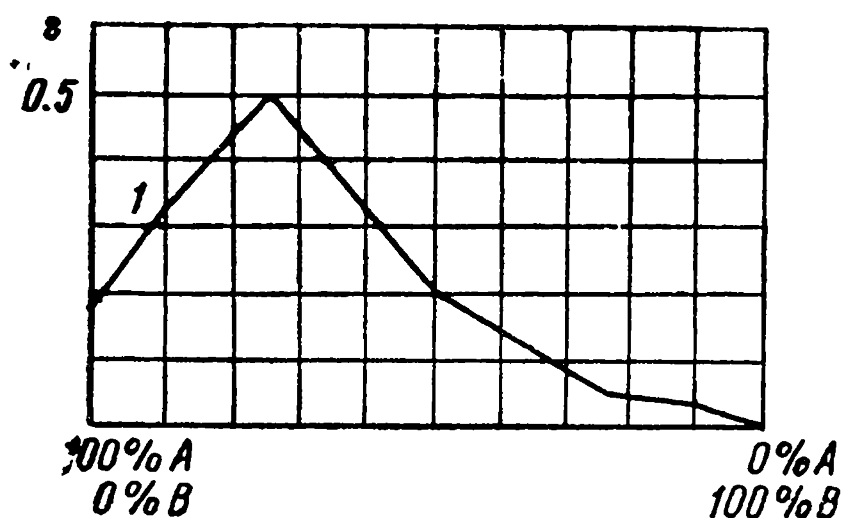


Рис. 3.

1 — содержание дивинила (в г/л).

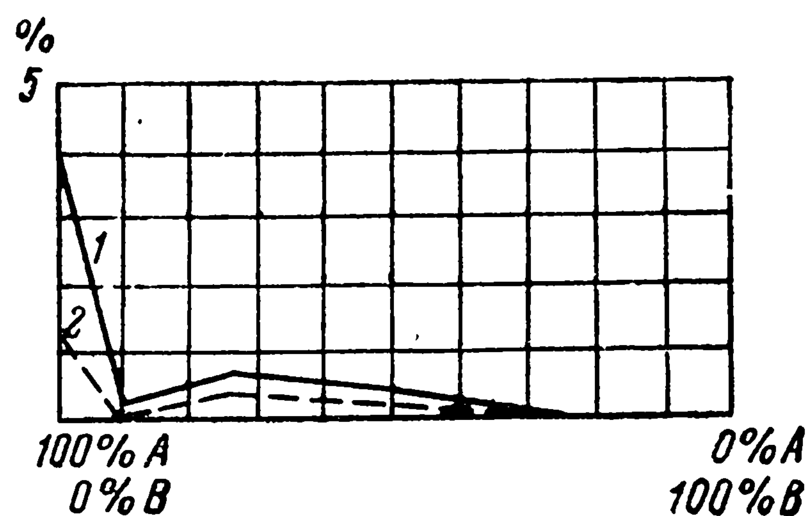


Рис. 4.

1 — количество окиси углерода в объемных процентах; *2* — количество предельных углеродов в объемных процентах.

Второй компонент В, расщепляющий спирт на воду и этилен, практически является таковым полностью. Постепенная прибавка его к первому компоненту меняет состав получающихся продуктов

неодинаково. С одной стороны, имеются продукты, количества которых меняются постепенно, не испытывая резких изменений. Таковы: водород, эфир, бутилен (кривая не нанесена на рис. 2) и пр. С другой стороны, имеется группа из трех веществ — этилена, альдегида и дивинила, относительные количества которых изменяются чрезвычайно своеобразно. Количество дивинила быстро на-

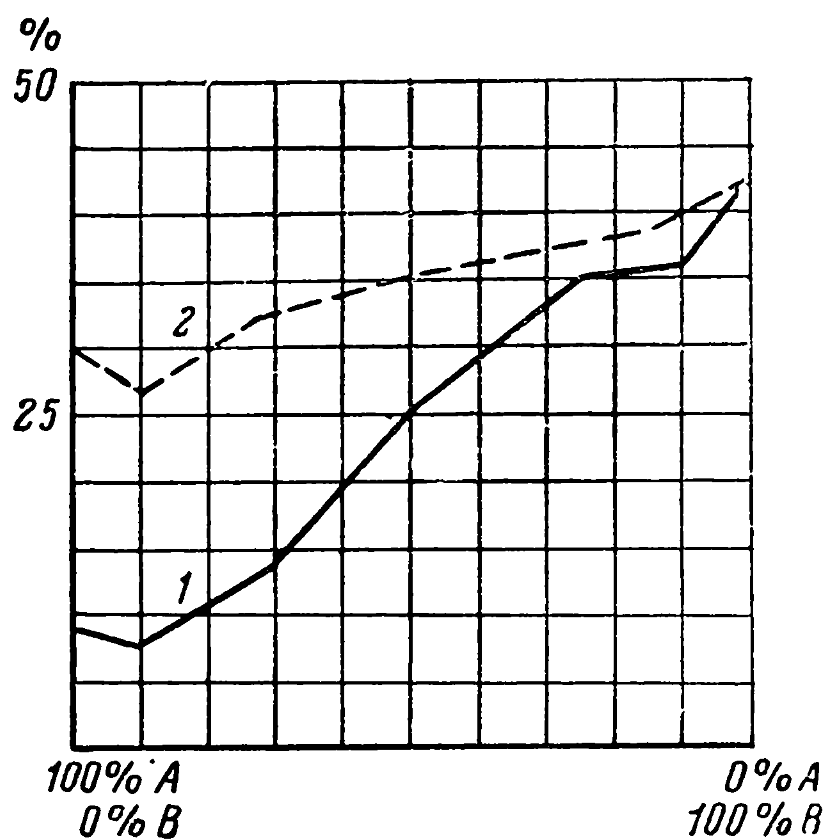


Рис. 5.

1 — газообразование в литрах на 1 кг спирта, пропущенного через печь; *2* — газообразование в литрах на 1 кг спирта, затраченного в процессе.

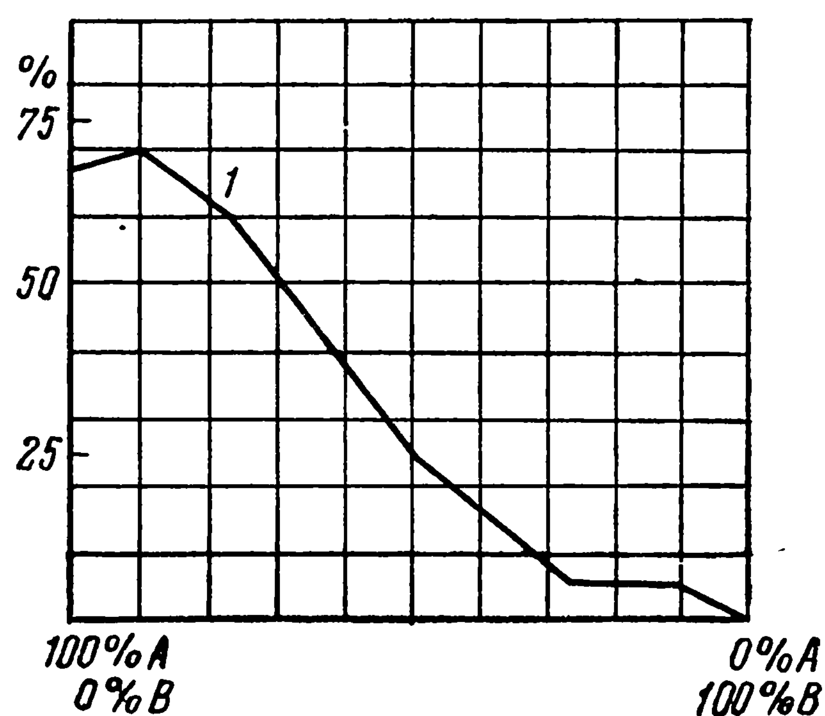


Рис. 6.

1 — возврат не вошедшего в реакцию спирта.

растает (рис. 2), переходит через резко выраженный максимум и затем также быстро падает. Максимум отвечает составу катализатора: 75% А и 25% В.

Количество альдегида резко уменьшается, почти пропорционально росту количества дивинила, и имеет ясно выраженный перелом, отвечающий максимуму кривой дивинила. Затем количество альдегида начинает убывать значительно медленнее с того момента, когда нарастание дивинила сменяется на убывание.

Таким образом, связь этих двух процессов совершенно очевидна.

То же имеет место и для этилена. С увеличением этиленообразующей составной части катализатора медленно растет количество

этилена. Дивинил в то же время растет значительно быстрее. Переломной точке (максимуму) на кривой дивинила отвечает резкий излом на кривой этилена. С этого момента количество дивинила резко падает, а количество этилена энергично нарастает. И в этом случае связанность двух разбираемых процессов очевидна.

Из вышеизложенного надлежит сделать вывод, что реакции образования альдегида, этилена и дивинила связаны в одну систему, и является в высокой степени вероятным предположение, что дивинил строится за счет альдегида и этилена. Это происходит, повидимому, не за счет готовых молекул альдегида и этилена, а в какой-то фазе процесса, предшествующей окончательному конструированию этих молекул.

ОБЩИЙ ХАРАКТЕР ПРОЦЕССА

Приведенный выше материал указывает на значительную сложность процесса, протекающего на нашем бинарном катализаторе. Эта сложность иллюстрируется большим числом образующихся в процессе веществ и разнообразием их химических функций.

Из массы образовавшихся продуктов можно выделить группу веществ, количества которых превосходят 2% (на затраченный спирт) и могут быть признаны значительными. Сюда же надо отнести и водород, количество которого меньше 2%.

Водород	1.3—1.6%
Этилен	5—8
Уксусный альдегид	2.5—5
Дивинил	20—25
Бутилен	3—4
Бутиловый спирт	2—4
Диэтиловый эфир	2—5

Затем имеется свыше десятка веществ, количество которых колеблется от 0.1 до 1%. Остальные находятся в количестве меньше 0.1% (см. табл. 6, стр. 435).

Приведенные количественные соотношения этих продуктов типичны для процесса, который можно назвать „нормальным“, т. е. дающим выход дивинила в 20% и выше.

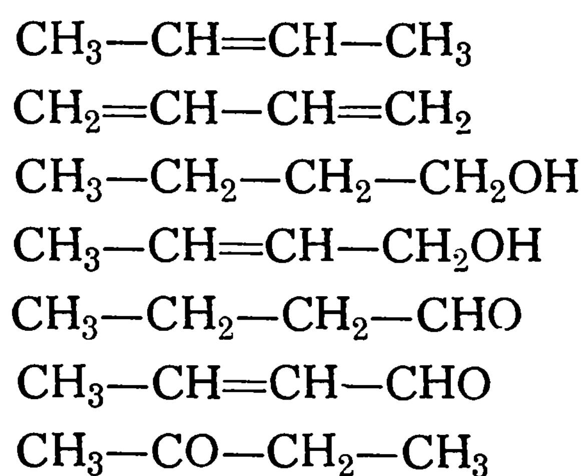
Табли

Состав катализатора	Пропущено спирта (87°) за опыт (в г)	Возврат спирта (87°) (в г)	Затрачено спирта (87°) (в %)	Получено		Состав газа	
				конденсата (в г)	литров газа	C_nH_{2n}	H_2
100 (A)	2800	68.4	31.6	2650	252	20.0	66.0
90 : 10	2850	70.5	29.5	2600	230	35.5	60.3
75 : 25	2800	59.3	40.7	2450	342	43.5	52.6
50 : 50	2750	25.6	74.4	1900	731	84.5	12.8
25 : 75	2900	6.9	93.1	1500	1021	95.5	3.9
10 : 90	2950	6.8	93.2	1550	1060	99.2	0.45
100 (B)	2800	0.0	100	1400	1193	98.0	1.75

При обсуждении вопроса о путях образования главного продукта реакции — дивинила — должно быть принято во внимание не только образование упомянутых главных шести спутников дивинила, но и образование подчиненных по массе продуктов.

Это должно быть сделано, так как едва ли может быть сомнение в том, что большинство этих продуктов связано общностью путей образования. Эта общность видна из того, что большинство побочных продуктов может быть разбито на одинаково построенные группы веществ с четырьмя, шестью и восемью атомами углерода в молекуле.

Образцом может служить группа C_4:



$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$$
$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$
$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH$$
$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2OH$$
$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO$$
$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO$$
$$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_3$$

Образование групп с четным числом атомов углерода естественно объясняется удвоением, утроением, учетверением двуатомной цепи этилового спирта.

ца 1

(объемный процент)			Содержание дивинила в 1 л газа (в г)	Выход продуктов на затраченный абсолютный алкоголь (в вес. %)				
CO	CO_2	CH_4		этилена	эфира	альдегида	водорода	дивинила
4.1	6.35	1.58	0.18	2.25	4.4	9.65	1.72	5.8
0.28	3.35	0.0	0.32	3.08	7.13	10.02	1.57	10.1
0.64	1.92	0.42	0.50	5.85	7.25	4.36	1.59	16.6
0.41	0.61	0.40	0.20	31.0	3.52	1.95	0.45	8.2
0.0	0.91	0.0	0.05	45.3	0.69	1.15	0.14	2.26
0.0	0.0	0.0	0.023	45.5	0.52	0.89	0.018	0.99
0.0	0.0	0.0	0.00	55.7	0.00	0.7	0.07	0.00

Происхождение веществ с нечетным числом атомов углерода сложнее. Повидимому, в связи с этим группа C_5 представлена менее полно.

Как было указано выше, применяемый нами катализатор состоит из смеси двух компонентов: одного, расщепляющего спирт на воду и этилен, и другого, расщепляющего спирт на водород и альдегид. Таким образом, образующиеся в процессе этилен и альдегид являются продуктами самостоятельного действия отдельных составных частей катализатора на спирт.

Однако готовые молекулы альдегида и этилена не являются тем материалом, из которого строятся молекулы дивинила. Их надо рассматривать как отходы процесса.[1] В самом деле, при попытке получить на принятом нами катализаторе дивинил из смеси альдегида и этилена получены ничтожные выхода дивинила.

На основании изложенного процесс представляется в таком виде.

После отщепления от молекул спирта водорода и воды на поверхности катализатора остаются осколки двух типов со свобод-

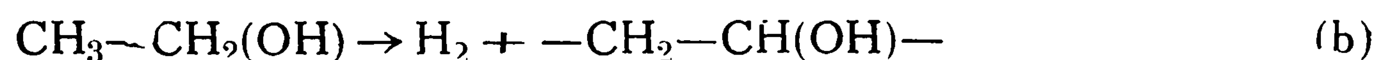
---

[1] Присутствие среди продуктов, участвующих в процессе, альдегида и этилена не является безразличным для процесса, так как некоторые части этого сложного процесса являются, вероятно, обратимыми. Прямой опыт показал, что прибавление к спирту, идущему на контактирование, этилена повышает, хотя и незначительно, выход дивинила.

ными валентностями, может быть непрочно связанные с молекулами катализатора:



$$CH_3—CH_2(OH) \rightarrow H_2O + —CH_2—CH_2— \qquad (a)$$



$$CH_3—CH_2(OH) \rightarrow H_2 + —CH_2—CH(OH)— \qquad (b)$$

Образование из спирта двувалентных осколков типа (a) и (b) представляется наиболее вероятным. Осколки других форм, напр. $CH_3—CH\langle$ и $CH_3—CH\langle^{O—}$, труднее могут быть генетически связаны с получающимися в процессе веществами. Поэтому они оставлены в стороне. Образующиеся в самом процессе спирты — бутиловый, гексиловый и др. — в свою очередь образуют осколки типов (a) и (b), которые примут участие в общем процессе. Однако вследствие малого количества этих спиртов по сравнению с этиловым роль их в процессе незначительна. Впрочем нельзя категорически отрицать возможность образования некоторых продуктов процесса различными непредусмотренными предлагаемой схемой путями.

Дальнейшее поведение адсорбированных осколков (a) и (b) зависит от ряда обстоятельств, из которых более или менее очевидными представляются: состав катализатора и состояние его поверхности, индивидуальная природа осколков, длительность их пребывания на поверхности катализатора, концентрация осколков различных типов и водорода в момент рождения, температурный режим на поверхности катализатора и в окружающем его пространстве.

Осколки, теряя связь с катализатором, либо перестраиваются в стойкие молекулы, либо вступают во взаимодействие с другими осколками.

В первом случае форма (a) перестраивается в этилен, а форма (b) — в уксусный альдегид.

Во втором случае взаимодействие может наступить или между одинаковыми осколками или между различными. В случае одинаковых осколков это будет процесс полимеризации, в случае разных —

соединение двууглеродных цепей в более длинные цепи, причем этот процесс принципиально ничем не отличается от процесса „чистой“ полимеризации.

Не оформленные еще в молекулы осколки или комплексы осколков имеют свободные валентности по концам. За счет этих валентностей либо наступает дальнейшее удлинение цепи, либо присоединение атомов водорода („в состоянии рождения“) с прекращением дальнейшего роста частицы.

Рост цепи останавливается и независимо от насыщения конечных валентностей по ряду причин: недостаточное сближение с другим активным осколком, выход из состояния возбуждения и пр. С завершением роста цепи наступает ее оформление в молекулу.

Для оценки дальнейшего поведения неоформленных осколков, существующих некоторый малый отрезок времени, а также сформировавшихся уже молекул необходимо дать себе возможно полный отчет в условиях процесса.

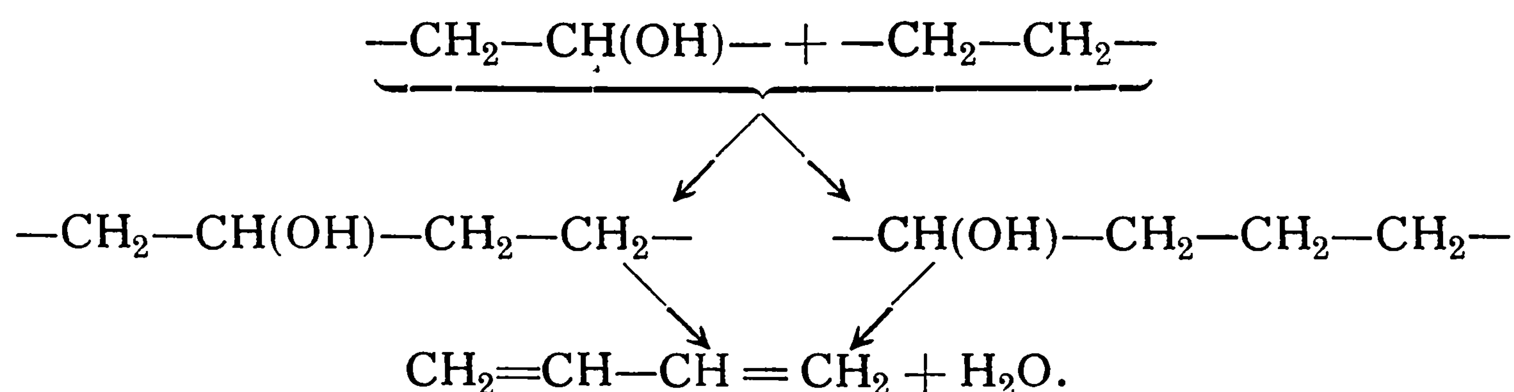
Процесс ведется при давлении, близком к атмосферному. Температура процесса 400—450°. Она достаточно высока, чтобы затруднить образование высокомолекулярных форм. Преобладать должны формы удвоения и утроения.

Молекулы при этой температуре находятся на границе своей прочности; за время своего пребывания в печи (примерно 2—10 сек.) они многократно встречают на своем пути катализатор различных типов и многократно выходят из сферы его действия, оставаясь в пространстве с температурой 400—450°.

За это время молекулы различных химических функций подвергнутся целому ряду превращений. При этом нет необходимости думать, что после каждой из ряда последовательных реакций данной молекулы она приходит в стабильное состояние и только после этого является способной вступить в новую.

Естественнее допустить, что не достигшие еще равновесия новые молекулы легче подвергаются дальнейшим превращениям путем реконструкции, расщепления или соединения, чем молекулы уравновешенные.

На основании всего изложенного выше образование дивинила из осколков (a) и (b) представляется в такой форме [[1]]:

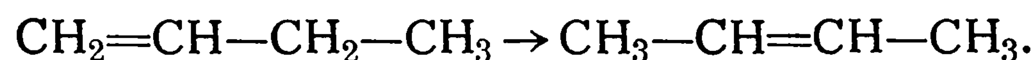


Ниже для некоторых групп веществ, возникающих в процессе, указаны существеннейшие черты их поведения в условиях процесса. Это сделано для тех групп, которые особенно легко подвергаются дальнейшим превращениям в процессе: непредельных углеводородов, спиртов и карбонильных соединений.

Непредельные углеводороды. Встречая на своем пути дегидратирующий катализатор, являющийся, как показали работы Ипатьева,[1] Кинга[2] и др., мощным изомеризующим агентом, нестойкие формы перейдут в более стойкие.

Ипатьев указал на изомерное превращение изопропилэтилена под влиянием окиси алюминия в триметилэтилен. Еще более мощным изомеризующим агентом, как показали исследования нашей лаборатории, являются активированные гидросиликаты (флоридин, каолин и др.).

Кинг показал, что при дегидратации нормального бутилового спирта фосфорной кислотой, нанесенной на пемзу, при температурах ниже 400° получается смесь бутилена с псевдобутиленом, т. е. имеет место частичная изомеризация:



$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3.$$

Выше 400° превращение в псевдобутилен практически полное.

Подобные же процессы изомеризации имеют место в нашем процессе, причем группа $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}$ изомеризуется в группу $CH_3{-}CH{=}CH{-}$.

---

[1] ЖРХО, **38**, 63 и 92 (*1905*).

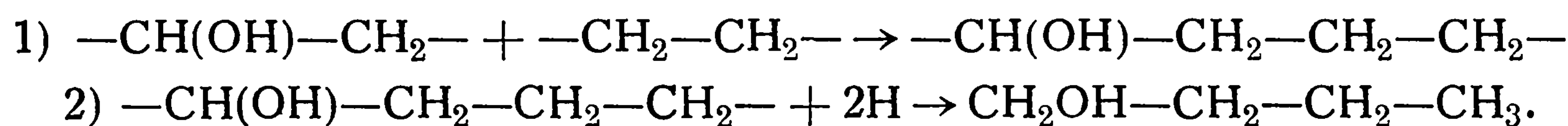
[2] J. Ch. Soc., **115**, 1406 (*1919*).

Условия среды таковы, что для открытых углеводородных цепей возможны реакции как отщепления, так и присоединения водорода. Присоединение водорода в момент рождения облегчено, когда двойная связь сопряжена с другой двойной связью. Для шестичленных циклических соединений по температурным условиям возможно только отщепление водорода с переходом к ароматическому ряду.[1]

Спирты. В условиях нашего процесса имеют место реакции дегидратации и дегидрогенизации, связанные с наличием первично- или вторичноспиртового радикала. Обратные процессы едва ли возможны в заметных количествах.

Часть возникших в реакции первичных спиртов ускользает от разложения и появляется в отходах. Вторичные спирты, образование которых в процессе весьма вероятно, успевают как менее прочные нацело дегидратироваться. Среди побочных продуктов они не обнаружены.

Непредельные спирты, побидимому, способны гидрироваться по двойной связи, образуя предельные спирты. Образование предельных спиртов в условиях нашего процесса, однако, представляется более вероятным путем присоединения водорода к конечным свободным валентностям удвоенных, утроенных и т. д. комплексов. Напр.:



$$1)\ —CH(OH)—CH_2— + —CH_2—CH_2— \rightarrow —CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_2—$$

$$2)\ —CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_2— + 2H \rightarrow CH_2OH—CH_2—CH_2—CH_3.$$

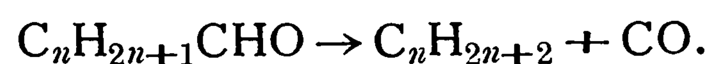
Карбонильные соединения. Они возникают как в форме предельных, так и в форме непредельных альдегидов и кетонов.

Непредельные соединения этого класса, повидимому, способны, присоединяя водород по двойной связи, превращаться в предельные. Эта реакция облегчена, когда двойная связь сопряжена с карбонильной группой.

---

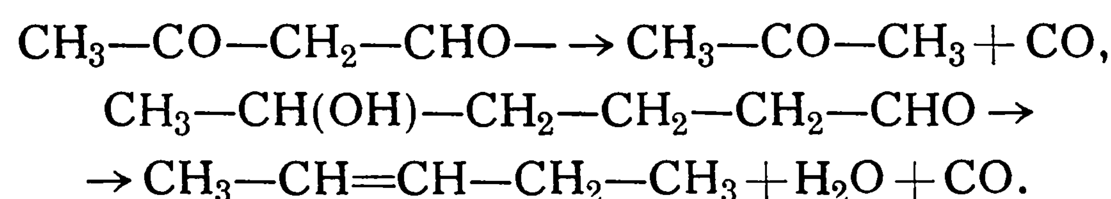
[1] Присоединение водорода к бензольным углеводородам хорошо происходит при температуре около 200°. При более высоких температурах, около 300° и выше, имеет место обратная реакция отщепления водорода от гидроароматических углеводородов.

Для познания некоторых особенностей нашего процесса особенно важна реакция распада, при температуре процесса, альдегидов на углеводород и окись углерода:



$$C_nH_{2n+1}CHO \rightarrow C_nH_{2n+2} + CO.$$

Эта реакция объясняет, с одной стороны, наличие в газах процесса порядочных количеств CO, а с другой стороны, позволяет объяснить появление среди побочных продуктов веществ с нечетным числом углеродных атомов в частице — одним, тремя и, особенно, пятью. Последние образуют солидную по числу представителей и по массе группу веществ. Примеры:



$$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CHO \rightarrow CH_3{-}CO{-}CH_3 + CO,$$
$$CH_3{-}CH(OH){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + H_2O + CO.$$

II. О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ДИВИНИЛА И ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ [2]

При изучении тех путей, которыми шло образование дивинила и побочных продуктов, некоторые указания можно извлечь из количественных соотношений образовавшихся веществ.

Дивинил возникает в количествах, превосходящих в несколько раз главнейшие побочные продукты. Так как образование дивинила идет на счет парного комплекса, возникшего от соединения различных осколков (a + b), то надо сделать вывод, что тенденция к соединению различных осколков значительно превосходит таковую одинаковых осколков.

Это подтверждается тем, что в нашем процессе на счет комплекса (a + a) можно отнести только образование псевдобутилена; но с меньшей простотой образование его может быть объяснено гидрогенизацией дивинила, т. е. через комплекс (a + b).

Указание на малую склонность осколков (a) ко взаимному соединению можно извлечь из трудной полимеризуемости готового этилена. Для полимеризации его требуется или сочетание высокой

температуры с высоким давлением[1] или воздействие специальных возбудителей (тихий разряд).[2]

Определеннее выявлена тенденция ко взаимному соединению у осколков (b), судя по той легкости, с какой полимеризуются альдегиды по типу альдоля. Однако масса тех продуктов, которые в нашем процессе могут быть с уверенностью отнесены на счет комплекса (b + b), очень невелика. Это — кротоновый альдегид, может быть, кротоновый спирт и часть тех высококипящих продуктов, которые при перегонке отщепляют воду и пока обследованы недостаточно.

Изложенное выше для парных комплексов в общих чертах приложимо и к образованию тройных комплексов.

Приведенный ниже материал не исчерпывает всех реакций, имеющих место в процессе. Более подробно разобрана группа веществ, образованных парным комплексом, так как сюда принадлежат дивинил и ряд важнейших отходов. По тройному комплексу отмечены лишь пути образования тех веществ, которые констатированы среди отходов.

Так как происхождение веществ с четным и нечетным числом атомов углерода в молекуле отлично, излагаемый ниже материал разбит на два отдела: вещества с четным и вещества с нечетным числом атомов углерода в молекуле.

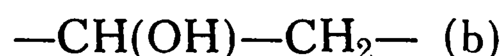
1. ОБРАЗОВАНИЕ ВЕЩЕСТВ С ЧЕТНЫМ ЧИСЛОМ АТОМОВ УГЛЕРОДА В МОЛЕКУЛЕ

Группа C_2

В предыдущей главе было принято, что на поверхности катализатора из спирта образуются осколки двух родов:



$—CH_2—CH_2—$ (a)



$—CH(OH)—CH_2—$ (b)

---

[1] Ипатьев, ЖРХО, **43**, 1420 (*1911*).

[2] Демьянов, ЖРХО, **58**, 462 (*1926*); B., **61**, 1358 (*1928*); Миньонак, C. r., **189**, 106 (*1929*).

Эти осколки, избежав реакции соединения в более сложные комплексы, перестраиваются в стойкие молекулы этилена и уксусного альдегида (табл. 2).

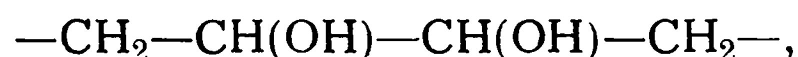
Таблица 2

Вещества, обнаруженные среди побочных продуктов или на присутствие которых есть указание	Возможные пути образования
Этилен	1) $—CH_2—CH_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2$.
Уксусный альдегид . .	2) $—CH(OH)—CH_2 \longrightarrow CHO—CH_3$. Кроме этих веществ, в группе с двумя углеродными атомами в частице ожидается в некотором количестве этан как продукт распада эфира,[1] всегда возникающего в процессе получения дивинила из спирта.
Этан	3) $(CH_3CH_2)_2O \longrightarrow CH_3CHO + CH_3—CH_3$. Не исключена также возможность образования этана за счет гидрогенизации осколка (a).

Группа C_4

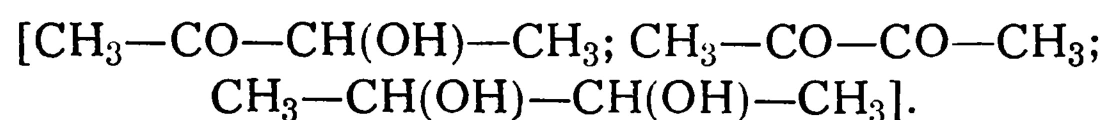
Эта группа возникает путем удвоения осколков (a) и (b). При этом возможно образование четырех различных парных комплексов. Каждый из них в обстановке нашего процесса, подвергаясь различным воздействиям, может дать начало нескольким веществам этой группы (табл. 3).

При рассмотрении комплекса (b + b) принято полярное расположение осколков как наиболее вероятное. Для неполярного расположения, напр.:



$$—CH_2—CH(OH)—CH(OH)—CH_2—,$$

пока представителей с полной достоверностью не обнаружено. Не исключена, однако, возможность образования некоторого количества производных этого комплекса:



$$[CH_3—CO—CH(OH)—CH_3;\ CH_3—CO—CO—CH_3;\ CH_3—CH(OH)—CH(OH)—CH_3].$$

[1] Ср.: Nef, A., **318**, 1 (*1901*).

Признаки наличия диацетила имеются.

Разобранные выше реакции для группы C_4 сопоставлены в табл. 4.

При рассмотрении группы C_4 в целом обращает на себя внимание возможность получения некоторых продуктов различными путями. Так, образования дивинила можно ожидать по реакциям, изложенным ниже в пунктах 5, 6, 9, 11, 12 и 14[табл. 3]. Очень вероятно, что дивинил нашего процесса представляет смесь молекул, полученных многими путями.

Группа C_6

Эта группа веществ образуется утроением осколков (a) и (b). При этом может появиться восемь различных комбинаций, образованных с соблюдением полярности в расположении осколков. Ниже приведены преимущественно те комбинации, при помощи которых наиболее просто толкуется возникновение уже обнаруженных веществ этой группы. Некоторые из этих веществ могли бы возникнуть из различных комбинаций, что, может быть, имеет место в действительности.

Число различных веществ, образования которых можно ожидать из упомянутых восьми комплексов, очень велико. Из них обнаружено лишь шесть, перечисленных ниже. Несомненно наличие в небольших количествах и других веществ группы C_6. Обследование их представляет значительные трудности вследствие примеси веществ соседних групп C_4 и, особенно, C_8 и далеко еще не закончено.

Масса выделенных шести продуктов в сумме колеблется около 2—3% на затраченный в процессе спирт (табл. 5).

Группа C_8

Эта группа продуктов нашего процесса распадается на две части. Первая, являясь как бы группой тетрамерных форм, образованных сочетанием осколков (a) и (b), построена по тому же типу, что и группы C_4 и C_6. В ней надо ожидать непредельных углеводородов рядов C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} и еще более непредельных, предельных и непредельных спиртов, предельных и непредельных

Таблица 3

Вещества, обнаруженные среди побочных продуктов или на присутствие которых есть указание	Возможные пути образования
	Комплекс (a + a) $\overset{1}{—CH_2}—\overset{2}{CH_2}—\overset{3}{CH_2}—\overset{4}{CH_2}—$
Псевдобутилен	4) Путем перемещения одного водородного атома из 2 в 4 конструируется бутилен, который под влиянием водоотщепляющей части катализатора изомеризуется в псевдобутилен практически нацело. Вопрос о наличии в небольших количествах бутилена пока не выяснен. Точно также не выяснено наличие нормального бутана, который мог бы образоваться присоединением водорода к конечным валентностям.
	Комплекс (a + b) $\overset{1}{—CH(OH)}—\overset{2}{CH_2}—\overset{3}{CH_2}—\overset{4}{CH_2}—$
Дивинил	5) Путем отщепления воды и перемещения одного атома водорода из 3 в 1 образуется дивинил $—CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_2— \rightarrow CH_2{=}CH—CH{=}CH_2 + H_2O.$ Последний, присоединяя водород в положение 1,4, может образовать псевдобутилен.
Кротоновый спирт	6) Тот же результат может быть достигнут через ряд промежуточных форм. Путем перемещения водорода из 3 в 1 может образоваться аллилкарбинол, изомеризующийся в кротоновый спирт $—CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_2— \rightarrow$ $\rightarrow CH_2OH—CH_2—CH{=}CH_2 \rightarrow CH_2OH—CH{=}CH—CH_3$ и в дальнейшем дегидратирующийся в дивинил.
Масляный альдегид	7) Перемещением водорода из 2 в 4 строится масляный альдегид (переходя через энольную форму) $—CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_2— \rightarrow$ $\rightarrow CH(OH){=}CH—CH_2—CH_3 \rightarrow CHO—CH_2—CH_2—CH_3.$

Таблица 3 (*продолжение*)

Вещества, обнаруженные среди побочных продуктов или на присутствие которых есть указание	Возможные пути образования
Бутиловый спирт	8) Путем присоединения водорода к свободным валентностям комплекса (a + b) образуется бутиловый спирт $$-CH(OH)-CH_2-CH_2-CH_2- + 2H \longrightarrow$$ $$\longrightarrow CH_2OH-CH_2-CH_2-CH_3.$$ Последний, теряя воду и изомеризуясь, дает псевдобутилен.
	Комплекс (a + b) при иной ориентации осколков $$-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H(OH)-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-$$
Дивинил	9) Отщепление воды с последующей стабилизацией молекулы ведет к образованию дивинила. Это, повидимому, наиболее простой путь, ведущий к образованию дивинила $$-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_2- \longrightarrow CH_2{=}CH-CH{=}CH_2.$$
Метилэтилкетон	10) Путем перемещения водорода из 2 в 4 образуется метилэтилкетон, переходя через энольную форму $$-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_2- \longrightarrow$$ $$\longrightarrow CH_2{=}CH(OH)-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-CO-CH_2-CH_3.$$ 11) При перемещении водорода из 3 в 1 мог бы образоваться вторичный спирт метилвинилкарбинол $$CH_3-CH(OH)-CH{=}CH_2.$$ Этот непредельный спирт не обнаружен. В обстановке процесса, отщепив воду, он должен дать дивинил. 12) Наконец, присоединением водорода к свободным конечным валентностям парного комплекса образуется вторичный бутиловый спирт $$-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_2- + 2H \longrightarrow$$ $$\longrightarrow CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3.$$ Он пока не обнаружен. Возможно, что в условиях процесса он нацело дегидратируется в псевдобутилен.

Таблица 3 (*продолжение*)

Вещества, обнаруженные среди побочных продуктов или на присутствие которых есть указание	Возможные пути образования
	Комплекс (b + b) $\overset{1}{-CH(OH)}-\overset{2}{CH_2}-\overset{3}{CH(OH)}-\overset{4}{CH_2}-$
Алдоль	13) Перемещением атома водорода из 2 в 4 получается, переходя через энольную форму, алдоль $-CH(OH)-CH_2-CH(OH)-CH_2- \longrightarrow \longrightarrow CHO-CH_2-CH(OH)-CH_3.$
Кротоновый альдегид	Последний, отщепляя воду, образует кротоновый альдегид $CHO-CH=CH-CH_3.$
Бутиленгликол	14) Путем присоединения двух атомов водорода к парному комплексу получится бутиленгликол $-CH(OH)-CH_2-CH(OH)-CH_2- + 2H \longrightarrow \longrightarrow CH_2OH-CH_2-CH(OH)-CH_3.$ Он не выделен. Отщепляя одну молекулу воды, он образует кротоновый спирт и при отщеплении двух молекул воды — дивинил.

Таблица 4

Комплекс	Образовавшиеся продукты
(a + a)$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$	Норм. бутилен (?) Псевдобутилен Бутан (?)
(b + a)$-CH(OH)-CH_2-CH_2-CH_2-$	Дивинил Аллилкарбинол (?) Кротоновый спирт Масляный альдегид Бутиловый спирт Псевдобутилен

Таблица 4 (*продолжение*)

Комплекс	Образовавшиеся продукты
(b + a)—CH_2—CH(OH)—CH_2—CH_2—	Дивинил Метилэтилкетон Вторичный бутиловый спирт (?) Псевдобутилен
(b+b)—CH(OH)—CH_2—CH(OH)—CH_2—	Алдоль (?) β-гликоль (?) Дивинил Кротоновый спирт Кротоновый альдегид

Таблица 5

Вещества, обнаруженные среди побочных продуктов	Возможные пути образования
Гексен-2 CH_3—CH=CH—CH_2—CH_2—CH_3.	1) Из комплекса $\overset{1}{—CH_2}—\overset{2}{CH_2}—\overset{3}{CH_2}—\overset{4}{CH_2}—\overset{5}{CH_2}—\overset{6}{CH_2}—$ путем перемещения водорода из 2 в 6 с последующей изомеризацией гексена-1 в гексен-2.[1] 2) Из комплекса —CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2— присоединением водорода к конечным свободным валентностям. Отщепление воды от образовавшегося гексилового спирта с последующей изомеризацией гексена-1 в гексен 2.

[1] Из трех изомерных гексенов нормальной цепи наиболее стоек, повидимому, гексен-2. Превращения других изомеров в гексен-2 совершаются с большой легкостью. Обычные методы получения гексенов из спиртов или галоидопроизводных ведут к образованию смесей изомеров. Чистый гексен-1 был, повидимому, в руках Брукса и Гемфри. [См. работы:] Morgan, A., **177**, 304 (*1875*); Зелинский и Пржевальский, ЖРХО, **40**, 1105 (*1908*); Braun, A., **322**, 22 (*1911*); Brooks and Humphrey, J. Am. Ch. Soc., **40**, 322 (*1918*); Bourguel, Bl., (4) **41**, 1475 (*1927*); (4) **45**, 627 (*1929*).

Таблица 5 (*продолжение*)

Вещества, обнаруженные среди побочных продуктов	Возможные пути образования
Гексен-2 $CH_3—CH═CH—CH_2—CH_2—CH_3$.	3) Из комплекса $—CH_2—CH_2—CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_2—$ присоединением водорода к конечным валентностям и отщеплением молекулы воды.
Гексадиен-2,4 $CH_3—CH═CH—CH═CH—CH_3$.	1) Из комплексов $—CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—$ или $—CH_2—CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—$ путем перемещения водорода из 5 в 1, отщепления воды и последующей изомеризации[1] образовавшегося диенового углеводорода в гексадиен-2,4. 2) Однако возможен путь отщепления воды непосредственно из вышеприведенных комплексов с последующей стабилизацией в гексадиен-2,4 как наиболее стойкую форму гексадиена. 3) Из комплекса $—CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_2—CH(OH)—CH_2—$ присоединением водорода к конечным свободным валентностям комплекса и последующим отщеплением двух молекул воды.
Гексиловый спирт $CH_2OH—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$.	Из комплекса $—CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—$ присоединением атомов водорода к конечным свободным валентностям.
Непредельный гексиловый спирт[2] $CH_2OH—CH_2—CH_2—CH═CH—CH_3$ (?).	Из комплекса $—CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—$ перемещением водорода из 5 в 1 с последующей изомеризацией гексенола-6 в более стойкий изомер или непосредственно стабилизацией этого комплекса в наиболее стойкую форму непредельного спирта. Из комплекса $—CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_2—CH(OH)—CH_2—$ присоединением водорода к конечным свободным валентностям с отщеплением вторичноспиртовой группы в форме воды.

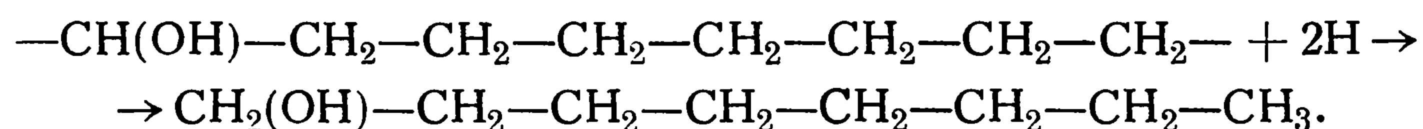
[1] Автором совместно со Слободиным Я. М. [ЖОХ, **4**, 23 (*1934*)] доказана изомеризация диаллила в гексадиен-2,4 в присутствии активированных гидросиликатов уже при 200°. См. то же изомерное превращение, осуществленное А. Е. Фаворским при помощи спиртовой щелочи: ЖРХО, **23**, 283 (*1891*).

[2] Положение двойной связи окончательно не установлено.

Таблица 5 (*продолжение*)

Вещества, обнаруженные среди побочных продуктов	Возможные пути образования
Капроновый альдегид CHO—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3.	Из комплекса —CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2— путем перемещения водорода из 2 в 6 с последующей изомеризацией возникшей энольной формы в альдегид.
Непредельный гексиловый альдегид[1] CHO—CH_2—CH_2–CH=CH–CH_3 (?).	Из комплекса —CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_2—CH(OH)—CH_2— путем перемещения водорода из 2 в 6 с последующим отщеплением вторичноспиртовой группы в форме воды.

альдегидов. Общая масса веществ этой части по величине значительно уступает массам групп C_6 и, особенно, C_4. Разделение составляющих эту часть веществ очень затруднено вследствие их многочисленности и образования сложных, трудно разделимых смесей с представителями соседних групп. Среди веществ этой части группы C_8 пока вполне охарактеризован лишь нормальный октиловый спирт. Он образован путем присоединения водорода в момент рождения к конечным свободным валентностям комплекса:



$$—CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2— + 2H \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2(OH)—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3.$$

Вторая часть группы C_8 состоит из трех циклических углеводородов: димера дивинила, этилбензола и параксилола. Так как эти вещества генетически с типичными представителями группы C_8 не связаны, они описаны ниже в отделе 3.

2. ОБРАЗОВАНИЕ ВЕЩЕСТВ С НЕЧЕТНЫМ ЧИСЛОМ АТОМОВ УГЛЕРОДА В МОЛЕКУЛЕ

Из изложенного выше видно, что простое и естественное истолкование появления среди отходов различных веществ четного ряда не представляет затруднений.

[1] Положение двойной связи окончательно не установлено.

Образование веществ нечетного ряда более сложно. В настоящий момент наметить с полной уверенностью пути образования этих веществ не представляется возможным. Причина этого — недостаточная изученность ряда побочных продуктов и прежде всего газов процесса. Поэтому намеченная ниже схема образования нечетных форм, будучи очень вероятной, является в некоторых деталях гипотетичной.

Первичной причиной появления нечетных форм несомненно является расщепление некоторых молекул четного ряда на осколки нечетного ряда. Процессы этого рода известны и хорошо изучены. Особенно легко происходит расщепление карбонильных соединений и, в частности, альдегидов. Примером может служить распад уксусного альдегида[1] на окись углерода и метан. Для этой реакции объемное отношение CO и CH_4 равно 1 : 1.

Среди газов нашего процесса всегда имеется окись углерода и предельные газообразные углеводороды, пока еще подробно не изученные и принимаемые условно за метан.

Как видно из табл. 1, объемные соотношения CO и предельных углеводородов (CH_4) уклоняются от отношения 1 : 1 в сторону больших количеств окиси углерода. Это уклонение тем больше, чем значительнее доля компонента (А) в примененном катализаторе.

Это обстоятельство совершенно определенно указывает на то, что окись углерода образуется не только за счет уксусного и масляного альдегидов, для которых соотношения газообразных продуктов распада равно 1 : 1. Окись углерода частично обязана своим происхождением и более тяжелым альдегидам, распадающимся на CO и негазообразный остаток, каковым может быть вещество нечетного ряда C_3, C_5 или C_7.

Необходимо при учете объемных соотношений газообразных углеводородов и CO принять также во внимание пассивность образовавшихся предельных углеводородов и активность окиси угле-

---

[1] В отсутствие катализаторов эта реакция при 400° течет уже с заметной скоростью. [См.:] Engelder, J. ph. Ch., **21**, 698 (*1917*).

рода, в особенности в момент ее образования. Едва ли может быть сомнение в том, что часть образовавшейся окиси углерода потребляется в реакциях соединения с водородом in statu nascendi, имеющимся налицо в большой концентрации. Таким образом, истинное количество окиси углерода, возникшей от распада карбонильных соединений, должно быть больше показанного анализом.

Из возможных продуктов взаимодействия между окисью углерода и водородом только муравьиный альдегид, возникающий по реакции $CO + 2H \rightarrow HCHO$, может играть существенную роль в нашем процессе благодаря характерной для него способности вступать в реакцию уплотнения.

В условиях нашего процесса образовавшийся муравьиный альдегид как вещество высокой активности неизбежно примет участие в построении более сложных форм из более простых, присоединяясь к свободным валентностям осколков или комплексов или, может быть, к готовым карбонильным соединениям. А так как среди форм, с которыми он может вступить в реакцию соединения, преобладают четные формы, продукты этих реакций будут принадлежать к нечетному ряду.

В сложной системе нашего процесса наибольшую концентрацию имеют формы: (a), (b) и (a + b). Вопрос о том, с какой или с какими формами по преимуществу наступит соединение муравьиного альдегида, определится совокупностью свойств, реагирующих молекул и условий обстановки.

Итак, можно наметить два пути, ведущих к образованию форм с нечетным числом углеродных атомов:

1) отщепление окиси углерода от альдегидов,

2) присоединение муравьиного альдегида к осколкам или карбонильным соединениям.

Группа C_1

К этой группе принадлежат: метан, окись углерода, углекислый газ.

Первые два вещества образованы реакцией, уже много раз упоминавшейся, $CH_3—CHO— \rightarrow CH_4 + CO$.

Углекислый газ мог бы образоваться по реакции[1]



$$2CO \rightarrow CO_2 + C.$$

На водородотщепляющих катализаторах эта реакция течет с заметной скоростью уже при температуре около 400°.

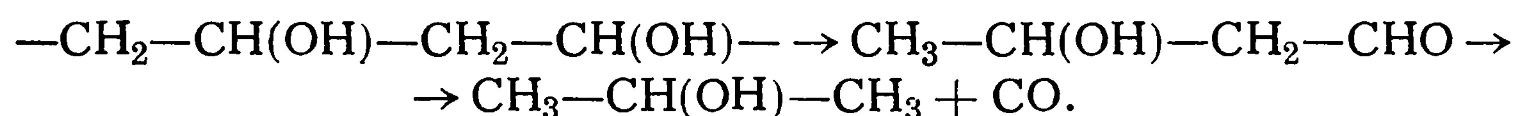
Возможно образование CO_2 и за счет взаимодействия окиси углерода и водяного пара: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$.

Группа C_3

Из веществ этой группы выделен пока только ацетон. В газах процесса в качестве примеси к этилену имеется небольшое количество пропилена[2] и, может быть, пропана.

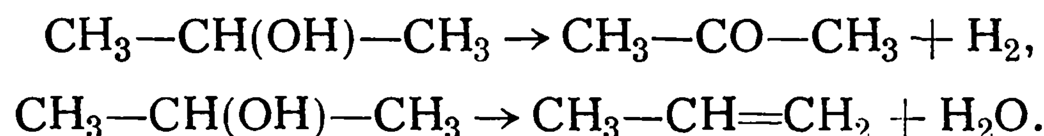
Ацетон и пропилен появляются совместно как продукты общего основного процесса и могут возникнуть различными путями.

1. Путем отщепления окиси углерода от группы —CHO



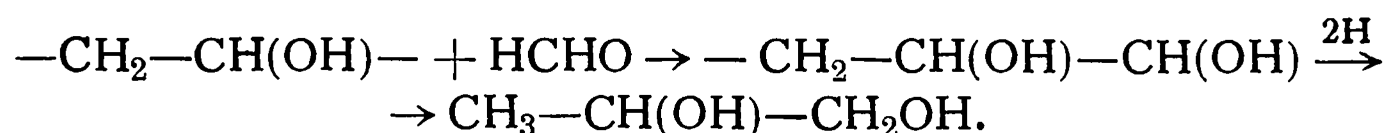
$$—CH_2—CH(OH)—CH_2—CH(OH)— \rightarrow CH_3—CH(OH)—CH_2—CHO \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3—CH(OH)—CH_3 + CO.$$

Возникающий изопропиловый спирт, смотря по компоненту катализатора, который на него действует, превращается или в ацетон или в пропилен:



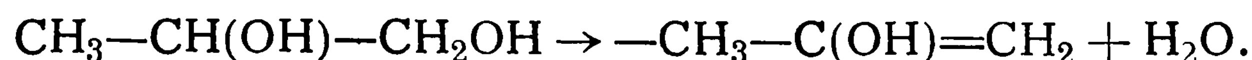
$$CH_3—CH(OH)—CH_3 \rightarrow CH_3—CO—CH_3 + H_2,$$
$$CH_3—CH(OH)—CH_3 \rightarrow CH_3—CH{=}CH_2 + H_2O.$$

2. Путем присоединения муравьиного альдегида к осколку (b) с пропиленгликолем в промежуточной фазе:



$$—CH_2—CH(OH)— + HCHO \rightarrow —CH_2—CH(OH)—CH(OH) \xrightarrow{2H}$$
$$\rightarrow CH_3—CH(OH)—CH_2OH.$$

Известно, что частичная дегидратация пропиленгликоля нагреванием ведет к образованию энольной формы ацетола



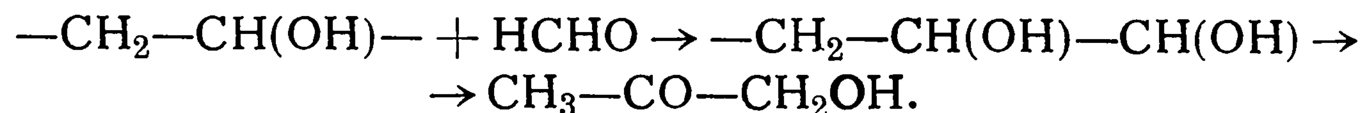
$$CH_3—CH(OH)—CH_2OH \rightarrow —CH_3—C(OH){=}CH_2 + H_2O.$$

---

[1] Brenn. Chem., 5, 49 (*1924*).

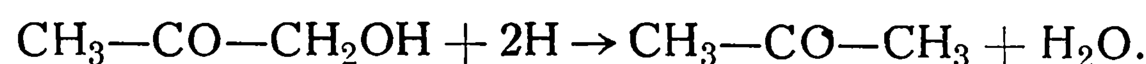
[2] Детальное обследование газов нашего процесса сейчас производится.

Эту же реакцию можно представить себе текущей через ацетол:[1]



$$—CH_2—CH(OH)— + HCHO \rightarrow —CH_2—CH(OH)—CH(OH) \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3—CO—CH_2OH.$$

Клингом[2] было показано, что при восстановлении ацетола водородом в момент рождения получается наравне с пропиленгликолем и ацетон:



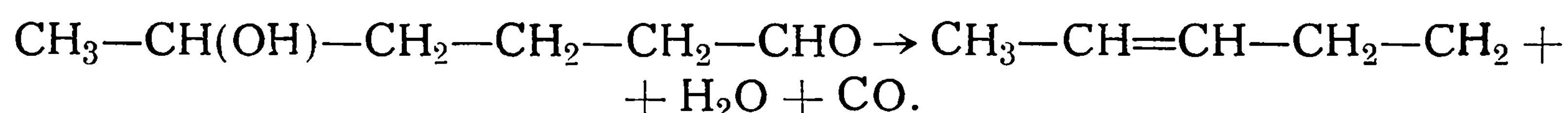
$$CH_3—CO—CH_2OH + 2H \rightarrow CH_3—CO—CH_3 + H_2O.$$

Группа C_5

Эта группа веществ уступает соседним четным группам C_4 и C_6 как по общей массе, так и по количеству членов этой группы. Пока в ней обнаружено только три вещества.

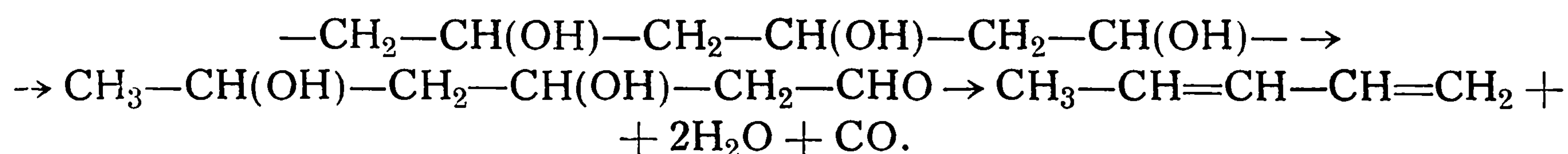
По массе выделяются два углеводорода: симметричный метилэтилэтилен и пиперилен. В очень незначительном количестве обнаружен норм. амиловый спирт. Карбонильных соединений не обнаружено. Эти вещества образовались или из карбонильных соединений группы C_6 путем отщепления CO, или путем сочетания осколков этилового и изопропилового спирта (о возникновении в процессе последнего наряду с ацетоном было упомянуто выше).

Комплекс $—CH_2—CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_2—CH(OH)—$ путем перемещения водорода из 5 в 1 перестраивается в альдегидоспирт, который, теряя воду и окись углерода, превращается в метилэтилэтилен



$$CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_2—CHO \rightarrow CH_3—CH{=}CH—CH_2—CH_2 +$$
$$+ H_2O + CO.$$

Пиперилен возникает аналогичным образом:



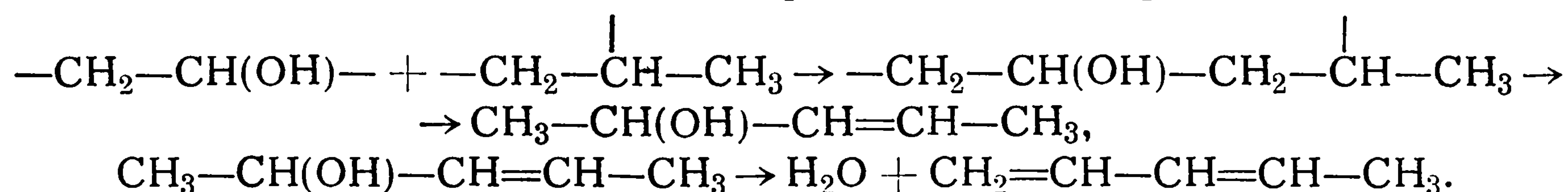
$$—CH_2—CH(OH)—CH_2—CH(OH)—CH_2—CH(OH)— \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3—CH(OH)—CH_2—CH(OH)—CH_2—CHO \rightarrow CH_3—CH{=}CH—CH{=}CH_2 +$$
$$+ 2H_2O + CO.$$

---

[1] Образование ацетола сочетанием уксусного альдегида [осколок (b)] с муравьиным надо признать реакцией обратимой. Основанием служит указание Нефа, что при 450° ацетол распадается по уравнению $CH_3—CO—CH_2(OH) \rightarrow \rightarrow CH_3—CHO + HCHO$. См.: A., **335**, 250 (*1904*).

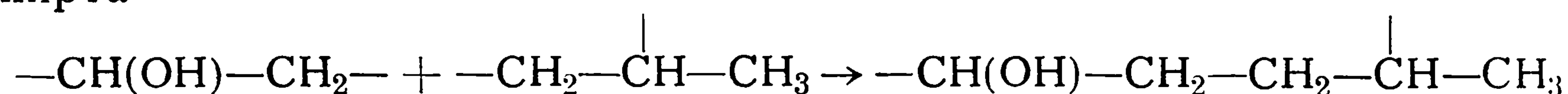
[2] C. r., **135**, 970 (*1902*).

Другой возможный путь образования пиперилена состоит в соединении осколков этилового и изопропилового спирта

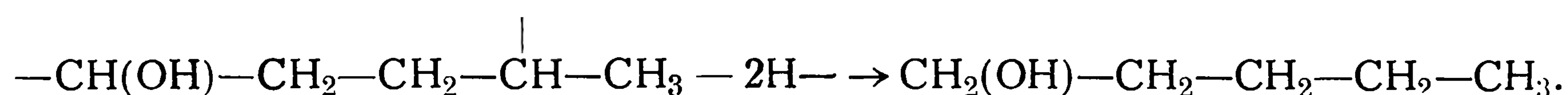


Присоединением водорода в момент рождения к пиперилену может образоваться несимметричный метилэтилэтилен.

Образование амилового спирта, судя по незначительному его количеству, затруднено. Оно могло бы итти несколькими путями, напр.: через сочетание осколков этилового и изопропилового спирта



с последующей гидрогенизацией водородом in statu nascendi по свободным валентностям



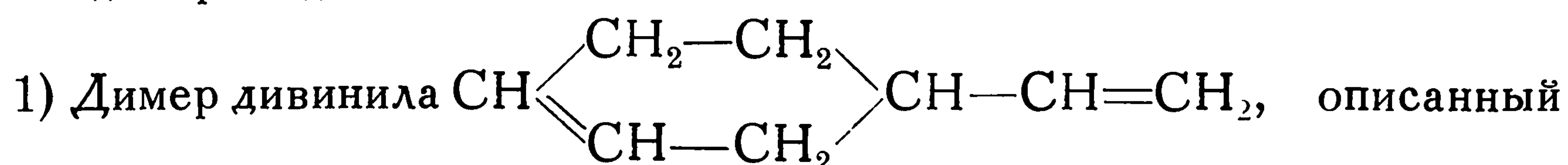
3. ВЕЩЕСТВА, НЕ ВОШЕДШИЕ В ОТДЕЛЫ 1 И 2

Разобранные выше отделы 1 и 2 объединяли значительное количество веществ, связанных общностью образования через соединение спиртовых осколков (a) и (b) в более или менее сложные комплексы.

В отделе 3 описываются вещества, обязанные своим происхождением побочным реакциям, непосредственно с основным процессом не связанным. Сюда отнесены циклические углеводороды и простые эфиры.

Циклические углеводороды

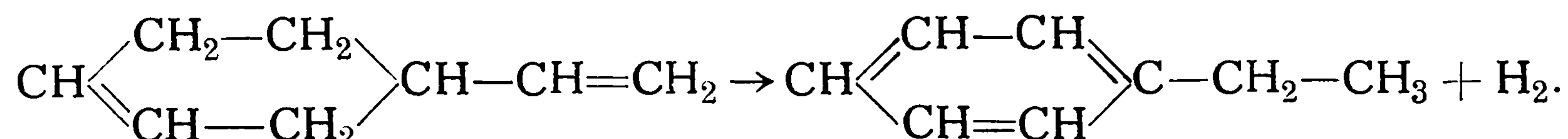
Сюда принадлежат:

1) Димер дивинила  описанный автором еще в 1912 г.[1] Среди побочных продуктов он всегда

[1] С. В. Лебедев, ЖРХО, **43**, 1124 (*1911*).

присутствует, но в количествах очень малых (сотые доли процента). Ничтожное его образование при значительном количестве мономерного дивинила в продуктах реакции объясняется высокой температурой процесса, препятствующей образованию полимерных форм.[1]

Можно ожидать, что в условиях нашего процесса димер дивинила даст этилбензол:



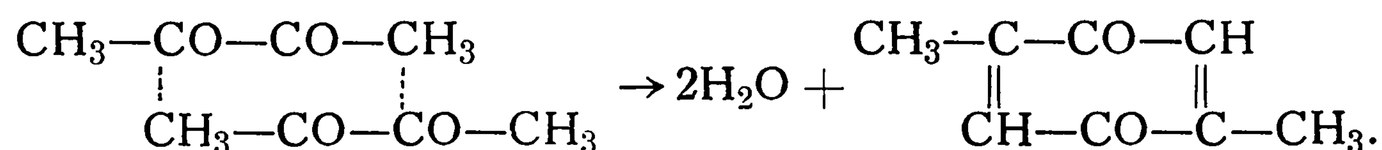
Этилбензол как таковой не выделен, но есть указание на его присутствие в незначительных количествах.

2) Параксилол образуется в сравнительно больших количествах — свыше 0.5% на затраченный спирт. Путь его образования пока не выяснен с полной достоверностью. Он мог бы образоваться двумя путями: или путем своеобразной димеризации дивинила при высокой температуре процесса с последующим переходом в ароматический ряд путем отщепления водорода



$$2C_4H_6 \rightarrow C_8H_{10} + H_2,$$

или через диацетил $CH_3—CO—CO—CH_3$ в ксилохинон с последующим восстановлением ксилохинона



Указание на такой путь образования параксилола можно усмотреть в наличии очень летучего с парами спирта вещества желтого цвета. Этот цвет характерен как для диацетила, так и для ксилохинона.

3) Толуол, количество которого значительно меньше, чем параксилола, образовался, может быть, на счет ксилола путем отщепления метила, реакции, обычной при пирогенном разложении гомологов бензола.[2]

[1] Всякий процесс полимеризации имеет температурный оптимум, выше которого с ростом температуры скорость процесса и величина частичного веса уменьшаются.

[2] Ср.: Ferko, B., **20**, 660 (*1887*).

Простые эфиры

Процесс образования простых эфиров из спиртов на дегидратирующих катализаторах (глиноземе, каолине) протекает хорошо при температурах, лежащих в пределах между 200—250°. Выше 300° преобладает этиленовое разложение.[1] Катализаторы, обладающие одной лишь дегидрогенизирующей способностью при не слишком высоких температурах, около 400°, приобретают также дегидратирующие функции. В этом случае они могут оказаться эфирообразующими катализаторами при температурах, значительно превышающих обычные температурные нормы этого процесса.

Сказанное выше может быть иллюстрировано рис. 2, изображающим процесс разложения спирта при 435—445°.

Дегидратирующий компонент (В) не производит эфира. Наоборот, дегидрогенизирующий компонент (А) производит его в заметных количествах. При этом обращает на себя внимание то любопытное обстоятельство, что компонент (В), уже потерявший в данной температурной обстановке эфирообразующую способность, является активатором этой способности у компонента (А). Это ясно видно из побега кривой эфирообразования.

Диэтиловый эфир сам является тем сырьем, из которого может быть получен дивинил на применяемом в нашем процессе катализаторе.[2] Несомненно, что часть возникшего в процессе диэтилового эфира разложилась с образованием дивинила и других продуктов. Поэтому, надо полагать, образовавшееся в процессе количество эфира было больше того, которое обнаружено в отходах.

Так как, кроме этилового спирта, в системе нашего процесса появляются и другие спирты (бутиловый, гексиловый и пр.), они примут участие в эфирообразовании пропорционально их массе и константе скорости процесса, ведущего к получению данного простого эфира.

---

[1] Сендерен, C. r., **146**, 1211 (*1908*); **148**, 227, 927 (*1909*).

[2] Исследование по получению дивинила из эфира будет опубликовано в близком будущем. Тогда же более подробно будет разобран вопрос об образовании эфира в нашем процессе.

Кроме диэтилового эфира, среди побочных продуктов обнаружен и смешанный этилбутиловый эфир — именно тот эфир, образование которого ожидалось в наибольшей после этилового эфира массе.

Количество диэтилового эфира, возникающего в процессе, колеблется обычно в пределах от 2 до 5% на затраченный спирт.

Количество этилбутилового эфира в несколько десятков раз меньше; оно достигает величины 0.1%.

Остальные эфиры не обнаружены, они ожидаются в ничтожных количествах.

III. ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ КОНТАКТИРОВАНИЯ[1].

Разложение спирта производилось в вертикальной печи, изображенной на рис. 7. Печь состоит из трубы *11* красной меди[2] длиной 120 см, диаметром 10 см, закрываемой двумя фланцами. Через нижний фланец входит заглушенная трубка *6* красной меди диаметром в 3 см. Катализатор загружается в кольцевое пространство между внешней и внутренней трубами. Нагрев двусторонний при помощи обмоток из нихромовой проволоки. Одна обмотка окружает внешнюю трубу *8*; другая помещена во внутреннюю заглушенную трубку (карман). Перегретые пары спирта подаются сверху через отверстие *3*, а продукты реакции выходят через трубку *9*.

Замер температуры производится двумя термопарами, помещенными в карманы *1* и *7*. Первая указывает температуру пара входящего спирта, а вторая — температуру в середине катализаторной массы.

Газообразные и парообразные продукты разложения попадают в холодильник, состоящий из медного змеевика, охлажденного до 0°. Часть образовавшихся веществ и неразложившийся спирт конден-

---

[1] Здесь дается очень беглое описание установки и самого процесса. Детальное описание того и другого будет дано в одной из ближайших систем [3].

[2] Впоследствии медь была заменена эмалированным железом.

сируются здесь, имея в растворе небольшое количество газообразных веществ. Газообразные продукты, заключающие главную массу образовавшегося дивинила, проходят в два последовательные скруббера, орошаемые скипидаром, керосином или спиртом при 0°. Дивинил и сопровождающий его псевдобутилен в большей своей части растворяются в скрубберной жидкости, а газ, состоящий из водорода, этилена и небольших количеств дивинила, псевдобутилена, CO, CH_4 и других газов, собирается в газгольдер.

Отгоняемый из скрубберной жидкости дивинил конденсируется в жидкость охлаждением или компримированием. Полученный таким образом сырой дивинил отмывается от уксусного альдегида водой и подвергается ректификации. Ректификованный дивинил, кипящий в пределах от —5 до +2°, имеет состав:

Дивинил	75—85%
Псевдобутилен	20—15
Эфир, углеводороды ряда C_5 и пр. . . .	до 5

Такой ректификат пригоден для превращения в каучук путем полимеризации. Псевдобутилен участия в полимеризации не принимает и может быть откачан из массы заполимеризованного дивинила без всяких затруднений.

Побочные продукты процесса сосредоточены в конденсате после ледяного холодильника, в ректификованном дивиниле и в газе.

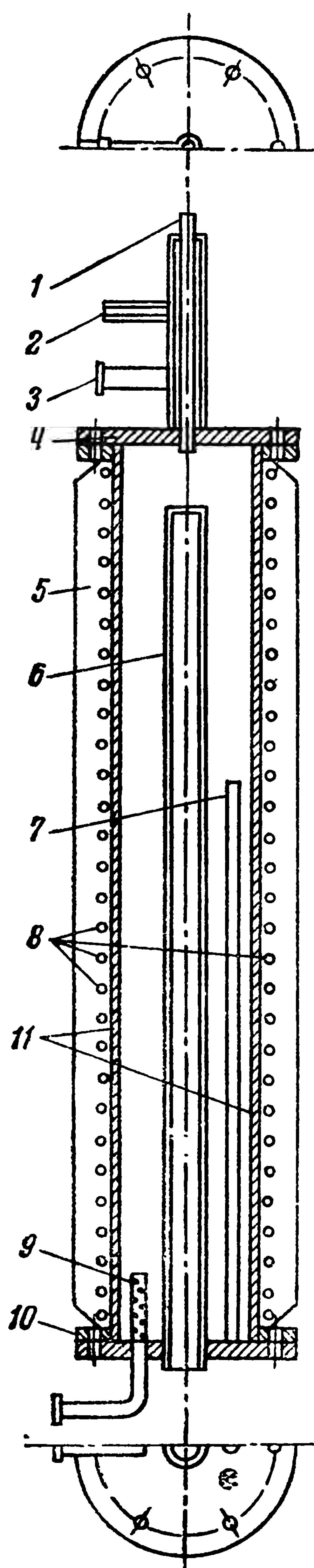


Рис. 7.

1 — карман термопары (красной меди); *2* — вакуум-трубка; *3* — трубка для поступающих паров спирта; *4* — верхний фланец (железо); *5* — изоляция (асбест); *6* — карман для внутреннего нагрева (красной меди); *7* — карман для термопары (красной меди); *8* — намотка (нихром); *9* — трубка для отходящих газов с печи; *10* — нижний фланец; *11* — стенка печи.

Таблица 6

Название вещества	Количество (в %)
1. Водород	1.3—1.6
2. Окись углерода	0.2—0.5
Углеводороды	
3. Метан и другие предельные	0.4—0.6
4. Этилен	5—8
5. Бутилен (бутен-2)	3—4
6. Дивинил	20—25
7. Симметричный метилэтилэтилен (пентен-2)	0.5—0.7
8. Пиперилен (пентадиен-1,3)	0.5—0.7
9. Гексен-2	0.4—0.5
10. Дипропенил (гексадиен-2,4)	0.6—0.8
11. Толуол	0.1—0.2
12. Параксилол	0.5—0.7
13. Димер дивинила (этенил-1-циклогексен-3)	Около 0.05
Простые эфиры	
14. Диэтиловый эфир	2—5
15. Этилбутиловый эфир	0.05—0.1
Спирты	
16. Бутиловый норм.	2—4
17. Кротиловый	0.5—1
18. Амиловый норм.	Около 0.1
19. Гексиловый норм.	0.5—0.8
20. Непредельный гексиловый норм.	0.05—0.1
21. Октиловый норм.	Около 0.3
Карбонильные соединения	
22. Уксусный альдегид	2.5—5
23. Масляный альдегид	0.1—0.2
25. Кротоновый альдегид	Около 0.05
24. Ацетон	0.3—0.5
26. Метилэтилкетон	0.1—0.2

В настоящее время главнейшие отходы процесса изучены и разработаны методы их разделения. Однако и в газе и в конденсате имеется ряд веществ, изучение которых еще далеко не закончено. Изучение их затруднено, с одной стороны, их незначительными количествами, а с другой стороны, теми трудностями, которые встречаются при их разделении.

Разъяснение их химической природы может дать наводящие указания первостепенного значения в познании нашего процесса.

В табл. 6 приведен перечень веществ, образующихся в процессе, выделенных и характеризованных. Они классифицированы по химическим функциям. Здесь же указаны их количества в процентах на затраченный спирт [4].

12

О СИНТЕТИЧЕСКОМ КАУЧУКЕ И О СОЗДАНИИ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА В СССР

Необходимость освободить страну от импорта в деле снабжения каучуком нашей резиновой промышленности была осознана советской властью в ближайшие месяцы после Октябрьского переворота.

Два мыслимых пути были приняты во внимание при осуществлении этой задачи.

Первый путь — отыскание таких отечественных каучуконосов, которые могли бы дать достаточное количество каучука, пригодного для эксплуатации. Этот путь сейчас используется широко и рационально трестом Каучуконос. Разрешение поставленной задачи по этому пути представляется делом вполне благонадежным. Однако успешное завершение его потребует длительных сроков, так как культивирование дикорастущих растений, их акклиматизация, селекция являются процессами, требующими значительных периодов времени.

Второй путь — это путь синтеза каучука. Имелись ли предпосылки, позволявшие считать этот путь достаточно реальным? Безусловно да.

Теория синтеза каучука стала энергично разрабатываться примерно с 1909 г. одновременно и независимо в России, Германии и Англии.

Теоретическая работа в этой области стимулировалась не столько научным интересом отдельных ученых, сколько выяснившимся к этому времени катастрофическим недостатком каучука на мировом рынке. Выявилась полная невозможность покрыть

растущую вместе с автомобилизмом потребность в каучуке запасами каучука дикорастущих растений.

Выход из кризиса был найден в развитии под тропиками (Зондские острова, Малакка, Цейлон) плантаций каучуконосного дерева Hevea Brasiliensis.

Приводимая таблица иллюстрирует, с одной стороны, громадный рост потребности в каучуке, и с другой — ту подавляющую роль, какую стал играть плантационный каучук по сравнению с диким.

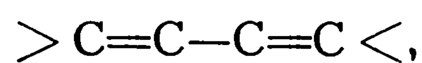
Добытый каучук (в т)

Год	Плантационный	Дикий
1900	4	54 000
1905	145	62 000
1910	8 200	62 000
1915	108 000	51 000
1920	305 000	39 000
1925	482 000	34 000
1928	617 000	29 500

С развитием плантаций к 1915 г. было восстановлено каучуковое равновесие на мировом рынке, и период острого интереса к исследованиям в этой области окончился. Лабораторная работа, однако, продолжалась.

У нас этим вопросом занимались С. В. Лебедев, И. И. Остромысленский, Б. В. Бызов.

Было установлено С. В. Лебедевым, что органические вещества, преимущественно углеводороды, содержащие в своем составе особую группировку из четырех углеродных атомов, носящую название сопряженной системы



$$>C{=}C{-}C{=}C<,$$

способны, самоуплотняясь или полимеризуясь, образовать каучукоподобные вещества.

Вместе с тем для синтеза каучука намечался такой путь: во-первых, синтез вещества, содержащего сопряженную систему (первая фаза процесса), и, во-вторых, полимеризация полученного исходного материала в каучукоподобное вещество (вторая фаза процесса).

Германия во время мировой войны вследствие блокады испытывала каучуковый голод. В ней был сделан опыт получения синтетического каучука из ацетона. Всего было произведено около 2.5 тыс. т каучука. Этот не тождественный с природным каучук был низкого качества и был очень дорог. Сейчас же после заключения мира этот завод был закрыт.

Из изложенного видно, что предпосылки, позволявшие надеяться на успешное разрешение задачи этим вторым путем, были. Вместе с тем была надежда разрешить задачу в короткий срок, так как заводское оформление химических процессов не требует столь длительных сроков, как развитие сельскохозяйственных культур.

КОНКУРС

Правительство решительно стало и на этот второй путь.

В начале 1926 г. Высшим советом народного хозяйства [ВСНХ] был объявлен конкурс на лучший способ получения синтетического каучука. Условия конкурса были столь жесткие, что давали мало надежды на выполнение всех условий конкурса.

Работа должна была быть закончена к 1 января 1928 г. Синтетический каучук не должен был уступать природному по качеству и не должен был значительно отличаться от него по цене. Кроме того, требовалось представить разработанную схему заводского производства.

Мое участие в конкурсе выразилось в следующем.

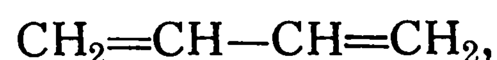
К середине 1926 г. я организовал группу химиков, преимущественно моих учеников, которые согласились принять участие в работе на конкурс. Работа была налажена в Ленинграде в химической лаборатории Военно-медицинской академии, которой я заведывал. Эта группа совершенно безвозмездно, во внеслужебное время, по вечерам и выходным дням вела работу, причем во вторую половину 1927 г., чтобы поспеть к сроку, работа велась с величайшим напряжением.

Так как работа этих семи моих помощников была тем фундаментом, на котором построена возникающая на наших глазах но-

вая отрасль химической промышленности — промышленность синтетического каучука, я привожу их имена (И. А. Волжинский, А. В. Воронова, Ф. Н. Воронов, С. Г. Кибиркштис, В. П. Краузе, Я. М. Слободин, А. И. Якубчик).

Вначале за основное сырье были взяты нефть и спирт, но в скором времени нефть была оставлена и все внимание было сосредоточено на спирте.

Определенный успех наметился в середине 1927 г., когда было доказано, что из спирта с достаточными выходами можно получить углеводород дивинил



$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2,$$

который после полимеризации доставляет каучук удовлетворительного качества.

Время, оставшееся до окончания срока конкурса, было затрачено на изучение важнейших деталей процесса, свойств каучука и приготовление требуемого условиями конкурса количества каучука.

В начале 1928 г. ВСНХ учредил экспертную комиссию для проверки разработанного нами способа. Экспертиза, произведенная в марте—апреле 1928 г. под председательством проф. Чичибабина, показала выход дивинила на затраченный спирт 22% против 20%, указанных в описании, представленном на конкурс [1]. Что касается качества каучука, то комиссия не имела возможности дать определенный ответ на этот вопрос. Представленный каучук был отличен от натурального каучука. Новизна представленного материала требовала для изучения его гораздо больших сроков, чем те, которыми располагала экспертная комиссия. Так как условия конкурса не были полностью выполнены, нам была присуждена лишь часть премии.

ИСТОРИЯ ДАЛЬНЕЙШЕЙ РАБОТЫ

ВСНХ предложил произвести детальную разработку способа С. В. Лебедева для получения данных, достаточных для составления проекта опытного завода.

Согласно представленному мною осенью 1928 г. в Главхим плану предполагалось потратить полтора года на получение данных, которые надлежало положить в основу проекта опытного завода, и новые полтора года на постройку, опробование и пуск опытного завода. План был Главхимом принят, а организация и финансирование этого дела были поручены Резинотресту.

Благодаря выдающейся энергии первого директора Опытного завода Г. В. Пекова вся эта работа была выполнена на 3 месяца ранее намеченного срока, причем одновременно с заводом была оборудована превосходная исследовательская лаборатория. Завод выстроен в Ленинграде; он носит название Опытного завода литера „Б“ [[2]]. Завод был пущен в декабре 1930 г. Первый блок каучука был получен в январе 1931 г. В январе же была выпущена первая автомобильная покрышка с беговой поверхностью из синтетического каучука Б (СКБ).

На протяжении второй половины 1930 и первой половины 1931 г. лабораторией завода была разработана рецептура важнейших резиновых смесей и условия обработки СКБ. Вместе с тем была доказана техническая применимость нового каучука для приготовления главнейших типов резиновых изделий — автопокрышек, галош, прорезиненной ткани, технических изделий, эбонита.

Ввиду того, что полугодовая служба изделий дала вполне удовлетворительные показатели, было решено передать освоение СКБ резиновым заводам через Научный [исследовательский] институт резиновой промышленности (НИИРП). Это было сделано в середине 1931 г.

Еще раньше этого, в марте, было подробно исследовано состояние нашей первой автопокрышки, пробежавшей за два месяца службы 4250 км. Состояние ее было найдено безукоризненным. Это обстоятельство дало Резинотресту то спокойствие, которое необходимо, чтобы поставить на очередь постройку заводов мощностью в 30 тыс. т.

Проектирование больших заводов было поручено инженеру А. Н. Карцеву. В середине 1931 г. было приступлено к постройке

трех заводов в Ярославле, Воронеже и Ефремове, позднее был заложен четвертый завод в Казани.

Руководителем Управления по строительству заводов синтетического каучука с марта 1931 г. является О. П. Осипов, человек выдающейся энергии и работоспособности.

Описанное выше развитие дела надо рассматривать как успешное начало создания новой, своеобразной и чрезвычайно важной отрасли промышленности. Каждый день приносит новый прогресс в этом деле, но во всяком случае ясно, что в ближайшие годы синтетический каучук будет получаться по способу С. В. Лебедева.

СИНТЕЗ КАУЧУКА ПО СПОСОБУ С. В. ЛЕБЕДЕВА

Вот основы этого способа.

Сырьем служит спирт. В основу процесса превращения спирта в каучук положено уравнение



$$2CH_3{-}CH_2(OH) \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2O + H_2.$$

По этому уравнению две молекулы спирта, отщепляя две молекулы воды и одну молекулу водорода, образуют одну молекулу дивинила — вещества, способного полимеризоваться в каучук.

Согласно уравнению процесс является однофазным; чтобы его осуществить, необходимо одновременно отщепить от спирта и воду, и водород.

Мы показали, что если взять подходящие катализаторы, то можно направить процесс по приведенному выше уравнению с выходами дивинила, достигающими 30%. Дивинил является главным продуктом реакции. Нельзя, однако, отрицать возможности того, что часть дивинила при этом возникает в результате других, параллельно текущих процессов.

Печью, в которой протекает процесс, служит труба, обогреваемая тем или другим способом до 450°. Через трубу, наполненную рыхлой массой сложного катализатора, проводятся пары спирта. В результате контактного разложения спирта появляется смесь газообразных и парообразных продуктов, которая поступает из печи в конденсационную систему. Здесь продукты реакции разделяются

на газ, содержащий пары легколетучих жидкостей, и жидкий конденсат, заключающий значительное количество ценных продуктов, утилизация которых сыграет существеннейшую роль в экономике процесса. Здесь имеются уксусный альдегид, эфир, бутиловый и гексиловый спирты и другие вещества. Дивинил остается в газе. Отсюда он извлекается на скрубберах, орошаемых керосином, в котором он наряду с газообразным псевдобутиленом и парами летучих жидкостей растворяется. Проходящий через систему скрубберов газ является отходом. Он состоит главным образом из водорода и этилена. То, что было удержано керосином, отгоняется и подвергается ректификации. При этом отделяется дивинил, содержащий до 15—20% по своему весу псевдобутилена. Такой дивинил идет на полимеризацию.

Остаток от ректификации содержит эфир, уксусный альдегид и легкие углеводороды; эти продукты, являющиеся ценными отходами производства, подвергаются разделению и очистке.

Вот перечень главнейших продуктов, получающихся при этом процессе: дивинил, водород, этилен, псевдобутилен, эфир, уксусный альдегид, бутиловый спирт, гексиловый спирт.

Кроме перечисленных продуктов, среди отходов имеется еще около двадцати веществ различной химической функции: углеводороды различной непредельности, спирты, эфиры, карбонильные соединения.

В сумме этот процесс доставляет различных отходов до 35%, считая на затраченный спирт. Многие из них представляют чрезвычайный интерес для химиков-синтетиков. Эти вещества несомненно послужат базой для создания новых отраслей химической промышленности [3].

Ближайшее обследование отходов показало, что в этой пестрой шкале веществ различных функций легко разобраться. Если оставить в стороне этилен, уксусный альдегид и эфир, то остальные вещества распадаются на группы, содержащие в молекуле четыре, шесть или восемь атомов углерода. Каждая из этих групп построена по одному и тому же плану. Для характеристики групп в качестве примера приводим состав группы с четырьмя углеродными атомами

Дивинил	$CH_2=CH-CH=CH_2$
Псевдобутилен	$CH_3-CH=CH-CH_3$
Бутиловый спирт	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$
Кротоновый спирт	$CH_3-CH=CH-CH_2OH$
Масляный альдегид	$CH_3-CH_2-CH_2-CHO$
Кротоновый альдегид	$CH_3-CH=CH-CHO$

Аналогичный состав по функциям имеют группы с шестью и восемью углеродными атомами. Группы с нечетным числом углеродных атомов, повидимому, неполны и по массе уступают четным группам.

С получением ректификованного дивинила можно считать завершенной первую фазу синтеза каучука.

Вторая фаза процесса заключается в превращении дивинила путем полимеризации в каучук. Дивинил есть газ, легко конденсирующийся в бесцветную подвижную жидкость, кипящую при —4.5°. В описанном выше процессе получения дивинил появляется в форме жидкости. Такой дивинил может сохраняться без изменения в течение многих месяцев. Чтобы вызвать в нем процесс полимеризации, необходимо действие возбудителя полимеризации.

Веществ, являющихся возбудителями полимеризации, известно много. Мы остановились на металлическом натрии, описанном в качестве возбудителя уже более 20 лет назад англичанами Мэтьюсом и Стренджем.

В жидкий дивинил, помещенный в железном аппарате, способном выдержать давление до 15 атм., вводят 0.5% натрия в виде проволоки. Возникает процесс полимеризации, внешне выражающийся в загустевании, сопровождающемся громадным сжатием (до 30% от первоначального объема) и выделением тепла. Тепловой эффект полимеризации достигает 325 кал. на 1 г дивинила. Скорость процесса и отвод выделяющегося тепла должны тщательно регулироваться. При слишком быстром темпе процесса и затрудненном отводе тепла может наступить разложение каучука. На опытном заводе было несколько случаев, когда не удалось справиться с процессом и из аппарата вместо каучука вынимали обуглившуюся массу.

Нормально проведенный процесс полимеризации приводит к получению блока каучука весом около полутонны. Этот сырой каучук

содержит растворенный в нем газообразный псевдобутилен и металлический натрий. Первый удаляют отсасыванием, а второй обычно оставляют в каучуке. При дальнейшей механической обработке каучука на вальцах или в смесителях натрий окисляется за счет кислорода и влаги воздуха и впоследствии частично соединяется с вводимыми ингредиентами.

Такой каучук является нестойким. Он жадно поглощает кислород воздуха, теряет постепенно эластические свойства и, в конце концов, превращается в „сухарь“ — продукт, не имеющий никакой технической ценности. Каучук необходимо предохранить от окисления — стабилизировать. Это достигается введением в него на вальцах или в смесителях от 0.5 до 1% антиоксиданта. Таковым может служить альдоль-α-нафтиламин (Age-rite).

Обработанный таким образом каучук является стойким товарным продуктом.

СВОЙСТВА КАУЧУКА СКБ

Если взять за основу сравнения натуральный каучук, то новый каучук имеет с натуральным элементы сходства и элементы отличия.

Элементы сходства. Новый каучук обрабатывается на той же самой аппаратуре, которая принята для обработки натурального каучука. Он вальцуется, принимает ингредиенты, каландрируется, проходит через шприцмашину, вулканизируется и регенерируется приблизительно так, как это происходит с натуральным каучуком.

Элементы отличия. Будучи каучуком, не тождественным с натуральным, каучук СКБ, естественно, имеет ряд своеобразных признаков. Характернейшим отличием от натурального каучука является непрочность сырых смесей и непрочность ненаполненного каучука даже в вулканизированном состоянии.

Прочность или „нерв“ создается в СКБ процессом вулканизации в присутствии активных наполнителей. Таковыми являются каолин, ламповая сажа, газовая сажа и некоторые другие вещества. Наиболее мощным усилителем является газовая сажа.

В действии усилителей на натуральный каучук и СКБ имеется существенное отличие. В то время как слабые усилители мало влияют на природный нерв натурального каучука, в СКБ они создают прочность порядка 70—120 кг/см^2. Эта прочность бурно растет для СКБ при введении газовой сажи, достигая 200 кг/см^2. Рост прочности у натурального каучука относительно медленнее. Для оптимально наполненных и вулканизированных смесей прочность СКБ приблизительно равна двум третям натурального.

Вопрос о том, достаточна ли эта прочность для технических целей, решен в положительном смысле изучением службы изделий из СКБ. Двухлетнее испытание изделий в эксплуатации говорит за то, что служат они вообще хорошо, а для отдельных типов изделий — прекрасно. Повидимому, для большинства изделий натуральный каучук имеет больший запас прочности, чем это необходимо в условиях эксплуатации.

Вторая особенность СКБ — малая клейкость его сырых смесей. Это свойство является наиболее крупным недостатком этого каучука, затрудняя конфекцию изделий. Для увеличения клейкости приходится прибегать к клею из натурального каучука.

К недостаткам СКБ надо также отнести некоторую жесткость сильно наполненных смесей и некоторую вялость мало наполненных.

К оригинальным свойствам СКБ, которые следует оценить как крупные достоинства, относятся легкость механической обработки и значительное сопротивление истиранию.

Так как невулканизированный каучук СКБ и его сырые смеси нерва практически не имеют, то процесс пластикации, столь характерный для натурального каучука, выпадает; выпадает и затрачиваемый на него расход энергии.

Параллельное обследование на заводе „Красный треугольник" обработки СКБ и натурального каучука по двум важнейшим операциям — вальцеванию и крашению (введение ингредиентов) — показало, что при вальцевании СКБ затрачивается на 28%, а при крашении на 21% меньше энергии, чем для натурального каучука. Если принять в расчет, что затрата механической энергии на резиновых заводах громадна, этот момент представит существенную важность.

Другая упомянутая выше особенность СКБ — высокая сопротивляемость истиранию.

По испытанию на машине Грассели для ненаполненных смесей сопротивляемость истиранию СКБ превышает таковую для натурального каучука вдвое, а для сажевых смесей — вчетверо.

В связи с этим там, где в эксплуатации сопротивление истиранию особенно существенно (беговая поверхность автопокрышки, приводные ремни, подошва, прорезиненная ткань), изделия из СКБ являются особенно высококачественными.

Описанные выше свойства СКБ были названы достоинствами или недостатками. Однако необходимо иметь в виду, что любое из перечисленных достоинств или недостатков является таковым только в приложении к определенным техническим задачам. Возможны общие точки зрения или отдельные технические задания, при которых достоинства превращаются в недостатки, и наоборот. Напр., слабость невулканизированных смесей из СКБ является недостатком, так как несколько затрудняет конфекцию изделий. С другой стороны, она является достоинством, так как затрата механической энергии на обработку каучука значительно уменьшается.

СЫРЬЕВАЯ БАЗА СКБ

СКБ получается контактным разложением спирта. Что же нужно для того, чтобы считать производство строящихся заводов обеспеченным сырьем?

Для подсчета можно воспользоваться данными недавно появившейся статьи о нашем синтетическом каучуке в немецком журнале „Die chemische Industrie“, введя необходимые коррективы.

При налаженном производстве, когда достигнуты запроектированные выходы, для получения 40 000 т СКБ понадобится 225 000 т спирта (расчет ведется на 100°-й спирт). Это отвечает сбору картофеля с 56 000 га при интенсивной культуре, считая 4 т спирта с 1 га.

Так как большие заводы, выйдя из периода опробования и „детских болезней“, только постепенно достигнут проектных выходов и проектной мощности, надо думать, потребности их не

превысят приведенной выше цифры гектаров картофельного поля. Другого сырья для промышленности синтетического каучука в ближайшие годы мы, повидимому, иметь не будем.

Мысль построить производство СКБ на базе спирта из непищевых продуктов заманчива прежде всего потому, что спирт из непищевых продуктов обещает быть значительно дешевле спирта из картофеля или кукурузы. Однако такой спирт есть продукт некоей промышленности, которую предстоит еще создать, а на это потребуются годы интенсивной работы. Тем не менее необходимо это дело форсировать. Спирт можно получать из древесины, торфа, этилена коксовых печей и этилена газов крекинга нефти.

Особенно важные для нас пути к спирту — через древесину и газы крекинга — являются в достаточной мере благонадежными.

Для получения спирта из отбросов лесозаготовительного дела строится опытный завод. Что касается газов крекинга, то построена опытная установка, выделяющая этилен из газов крекинга и превращающая его в спирт. Этот спирт испытан в лаборатории Опытного завода литера „Б“ и дал нормальные выходы дивинила.

О РАБОТАХ ПО СИНТЕЗУ КАУЧУКА, ВЕДУЩИХСЯ ПО ДРУГИМ НАПРАВЛЕНИЯМ

Синтез каучука есть дело многообразное; к разрешению этой задачи можно и должно подходить с различных сторон и различными путями. У нас, в Союзе, работы по синтезу ведутся в нескольких лабораториях.

Опыт получения дивинилового каучука из нефти ведется уже много лет проф. Б. В. Бызовым. Эта работа очень трудоемкая и пока еще не обещает близкого успеха. Акад. А. Е. Фаворский работает по получению изопренового, а также хлоропренового каучуков из ацетилена. Проф. Шилов в Иваново-Вознесенске пытается реализовать теоретически уже давно намеченный путь получения дивинилового каучука при помощи многофазного процесса через бутиленгликоль, исходя из спирта или ацетилена. Наконец, Клебанский в Государственном институте прикладной

химии успешно осваивает разработанный и опубликованный свыше года назад американской фирмой Дюпон хлоропреновый каучук. Этот каучук, получаемый из ацетилена, содержащий в своем составе хлор, является оригинальным по свойствам многообещающим типом каучука.

ПЕРСПЕКТИВЫ

Из всего изложенного выше по состоянию каучукового дела на сегодняшний день совершенно отчетливо вырисовываются следующие перспективы: существует два источника для получения каучука — эксплуатация каучуконосов и синтез.

Растительные каучуки независимо от того, из какого каучуконоса они получены, по существу представляют один и тот же изопреновый каучук. Поэтому, будучи носителями определенной шкалы свойств, они не могут дать резиновой промышленности широкого разнообразия свойств.

Синтез каучуков — источник бесконечного многообразия. Теория не кладет границ этому многообразию. А так как каждый новый каучук является носителем своей оригинальной шкалы свойств, то резиновая промышленность, пользуясь наряду с натуральными также и синтетическими каучуками, получит недостающую ей сейчас широкую свободу в выборе нужных свойств. Для одного каучука характерна большая механическая прочность, для другого — сопротивляемость истиранию, для третьего — стойкость при повышенных температурах, для четвертого — сохранение эластичности при низких температурах и т. д.

Вот почему сейчас с полной уверенностью можно утверждать, что резиновая промышленность недалекого будущего будет базироваться на нескольких каучуках — натуральном и синтетических. Первая пятилетка принесла нам вновь созданную молодую отрасль химической промышленности — промышленность синтетического каучука. Вторая пятилетка должна эту молодую отрасль развить по мощности и разнообразию и таким образом подвести под нашу резиновую промышленность новую базу.

ПРИЛОЖЕНИЯ



ОТ РЕДАКЦИИ

С именем С. В. Лебедева неразрывно связано одно из крупнейших достижений органической химии XX в. — промышленный синтез каучука.

Являясь достойным продолжателем Бутлеровской школы, С. В. Лебедев на основе своих классических работ в области химии непредельных соединений (особенно их полимеризации) создал необходимые теоретические предпосылки для решения этой проблемы, долгое время являвшейся предметом многочисленных, но практически безуспешных исследований химиков многих стран.

Научное наследие С. В. Лебедева представляет для дальнейшего развития химии непредельных соединений и их промышленного применения большой практический интерес (особенно для работающих в области полимеризационных процессов и синтеза каучука).

После смерти С. В. Лебедева был издан в 1938 г. сборник его трудов.

В настоящее издание вошли избранные работы С. В. Лебедева в основном теоретического характера в области полимеризации и гидрогенизации непредельных соединений, а также синтеза дивинила, которые представляют интерес для широких кругов химиков.

Работы С. В. Лебедева с сотрудниками, посвященные вопросам, связанным с промышленным синтезом каучука, с изучением свойств и разработкой методов его применения в резиновой промышленности, как материалы, представляющие интерес для более узкого круга читателей, в сборник не включены. Из этих работ

помещена только статья С. В. Лебедева „О синтетическом каучуке и о создании промышленности синтетического каучука в СССР“, в которой автор подвел в 1932 г. итоги своим работам в этой области и наметил пути ее дальнейшего развития.

Работы С. В. Лебедева в настоящем сборнике сгруппированы по основным направлениям его исследований. Часть своих исследований С. В. Лебедев не успел опубликовать, и после его смерти эти работы были оформлены для печати его учениками и сотрудниками. Некоторые из этих статей, являющиеся наиболее интересными, помещены в сборнике в разделе „Приложения“ (стр. 455—535). Все работы, написанные С. В. Лебедевым, публикуются по текстам изданий, вышедших при его жизни. В эти тексты внесены поправки только в тех случаях, когда для Редакции было очевидно наличие опечаток. Со времени первого опубликования работ С. В. Лебедева прошло сравнительно немного лет, и потому комментарии к ним ограничиваются только самыми необходимыми примечаниями, в основном связанными с последующим развитием рассматриваемого вопроса. Для составления примечаний к некоторым работам (особенно к монографии С. В. Лебедева „Исследование в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов“) использован архивный материал. Обзор дальнейшего развития исследований С. В. Лебедева дан в статьях Ю. А. Горина, К. Б. Пиотровского и С. А. Субботина, помещенных в разделе „Приложения“.

Нумерация примечаний для каждой работы принята самостоятельная. В основном тексте номер примечания заключен в квадратные скобки.

Подготовка текстов к публикации и составление примечаний осуществлены: И. В. Гармоновым (работы 7, 8, 9 и 16), Ю. А. Гориным (работы 10, 11 и 12), И. А. Лившицем (работы 2, 3, 4, 5 и 15), А. И. Якубчик и К. Б. Пиотровским (работа 1) и К. Б. Пиотровским (работы 6, 13 и 14).

Общее редактирование всего материала, помещенного в сборнике, осуществлено А. И. Якубчик.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ТЕРМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИВИНИЛА

(Совместно с *М. А. Хохловкиным*, *Н. И. Куйбиной* и *А. П. Бегетовой*)

Кинетике термической полимеризации непредельных углеводородов в последнее время уделяется большое внимание. К этому вопросу относятся работы Пиза (Pease), изучавшего кинетику полимеризации ацетилена [1] и этилена.[2] В первой работе полимеризация проводилась при 400—650°, причем автор пришел к выводу, что полимеризация ацетилена — бимолекулярная гомогенная реакция. Заключение о бимолекулярности реакции Пизом сделано вследствие того, что скорость реакции замедлялась в два раза при разбавлении ацетилена равным объемом азота, а о гомогенности — вследствие уменьшения скорости реакции при наполнении реакционной трубки кусками стекла. Во второй работе, посвященной полимеризации этилена, реакция проводилась при 350—500°, причем автор пришел к тем же выводам. Однако константы, вычисленные по второму порядку, возрастают с увеличением количества прореагировавшего вещества. Автор объясняет это вторичной реакцией между этиленом и образовавшимся бутиленом. К работам по кинетике полимеризации двуэтиленовых углеводородов относятся работы Вогана, которым были изучены термополимеризация дивинила [3] при 325—390° и давлении 1 атм. и изопрена [4] при 280—370°.

---

[1] J. Am. Ch. Soc., **51**, 3470 (*1929*).
[2] J. Am. Ch. Soc., **53**, 613 (*1931*).
[3] J. Am. Ch. Soc., **54**, 3863 (*1932*).
[4] J. Am. Ch. Soc., **55**, 4109 (*1933*).

Обе реакции трактуются как реакции гомогенные и бимолекулярные. И здесь также наблюдается рост констант, начинающийся при превращении 70% вещества. Термополимеризация дивинила была изучена в исследовательской лаборатории завода „Химгаз“.[1] Полимеризация проводилась при 400—700°. Авторы этой работы также пришли к заключению, что реакция бимолекулярна, причем рост констант начинается при 50% превращения вещества. Все перечисленные работы относятся к веществам в газообразном состоянии при высоких температурах, что имеет значение при изучении процессов, протекающих при пиролизе. Настоящая же работа посвящена изучению процесса термополимеризации дивинила в жидкой фазе, т. е. изучению процессов, протекающих при полимеризации в полном смысле этого слова. Весьма неудобная для изучения скорость полимеризации при температурах ниже 100° заставила выбрать интервал температур 110—200° [[2]].

Кинетика термополимеризации в жидкой фазе была впервые изучена на изопрене и диизопрениле С. В. Лебедевым,[2] которым было установлено, что, во-первых, относительные количества димерной и полимерной форм зависят от температуры нагревания, причем с повышением температуры количество димера растет, а полимера уменьшается, и, во-вторых, при постоянной температуре относительные количества димерной и полимерной форм остаются постоянными в течение процесса, причем при температурах опыта 100—200° процесс ни в одном направлении необратим.

Е. Н. Гапоном,[3] который дал математическое выражение этих закономерностей, также изучалась полимеризация изопрена при 100—150°, причем Гапон также пришел к выводу, что термополимеризация изопрена является бимолекулярной реакцией и что уравнение Аррениуса приложимо к химическому превращению гомогенной жидкости.

Необходимо отметить, что реакция полимеризации изопрена изучена Гапоном при 100° до 43%, при 110° — до 44%, при 130° — до

---

[1] Бюлл. завода „Химгаз“, **1**, 13 (*1934*) [[1]].

[2] ЖРХО, **45**, 1924 (*1913*).

[3] ЖРХО, **62**, 1385 (*1930*).

76% и при 150° — до 79% превращения вещества. Во всех случаях, однако, наблюдается хотя и незначительный, но непрерывный рост констант.

К другому выводу приходит Тамман,[1] изучавший полимеризацию стирола, изопрена, диметилбутадиена и др. Тамман считает, что полимеризация названных жидкостей протекает по уравнению мономолекулярных реакций и что до соединения молекул в последних происходят изменения, определяющие скорость процесса. По Штаудингеру,[2] это изменение заключается в освобождении двойных связей в молекулах полимеризующихся веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризация дивинила велась в закрытом масляном термостате емкостью около 40 л. Температура поддерживалась в течение опыта с точностью ±0.2°. Можно было быть уверенным, что свет в течение опыта не проникал в термостат, так что его влияние на скорость процесса было исключено. Полимеризация велась в запаянных стеклянных трубках емкостью около 5 мл (длиной около 13 см и с внутренним диаметром около 7 мм). Загружаемый в них дивинил получался регенерацией из тетрабромида (т. пл. 117—118°). Ввиду того, что дивинил чувствителен к окислению, все операции после регенерации вплоть до разливки дивинила в ампулы проводились в атмосфере чистого, проверенного анализом азота. Регенерированный дивинил разгонялся над металлическим натрием с шестишариковым дефлегматором с муфтой, в которую подавался рассол с температурой —7°. Для работы бралась средняя часть отгона с т. кип. —4.3°. Отходящий из дефлегматора дивинил продувался через батарею промывных склянок со щелочным раствором пирогаллола и конденсировался в приемнике, изолированном от воздуха. Приемник был снабжен тонким, запаянным с наружного конца сифоном, который после разгонки вскрывался, и дивинил давлением азота разливался в ампулы. Последние при этом продувались

---

[1] Z. ang. Chem., **200**, 113 (*1931*).

[2] B., **61**, 1939 (*1928*).

азотом и запаивались. Навеска дивинила во всех опытах бралась около 0.6—0.7 г. Анализ продуктов полимеризации производился путем отгонки мономера при нагревании ампулы до 125°. Верхняя часть ампулы охлаждалась при этом посредством свинцового змеевика (7 см по длине трубки), через который пропускалась вода с температурой 0°.

В некоторых опытах отдельно определялось количество образовавшегося димера и полимера, для чего после отгонки мономера димер отсасывался из трубки под вакуумом масляного насоса до постоянного веса. Для каждой точки делалось не меньше двух опытов, причем обычно получались сходящиеся результаты. Взвешивание производилось на точных весах с точностью до 0.001 г.

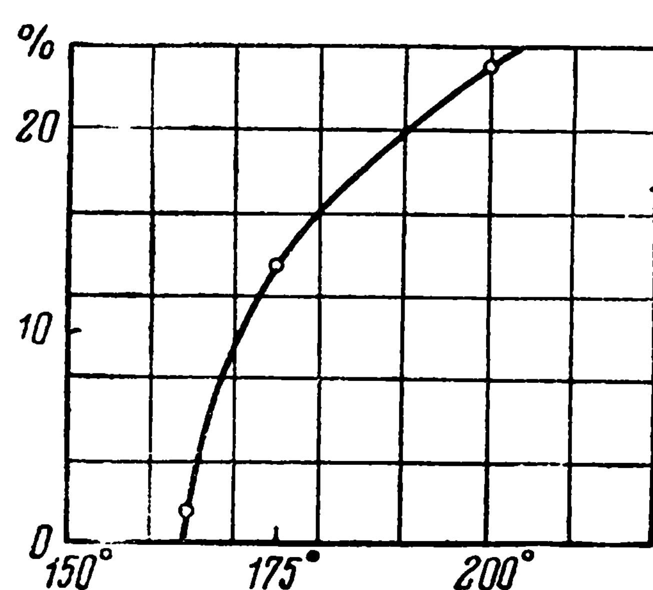


Рис. 1.

Для определения степени влияния воздуха изучалась полимеризация дивинила, соприкасавшегося с воздухом в течение всего процесса его получения.[1] Ввиду того, что работа велась с перерывом, нам пришлось при возобновлении ее получать новую порцию дивинила. Для сравнимости результатов было предпринято повторение кривой при 120°. Вновь полученный чистый дивинил дал совпадающие с предыдущим опытом (см. табл. 5 и 6) результаты, что указывает на воспроизводимость опытов с чистым дивинилом.

Полимеризация изучалась при 110, 120, 130, 150, 175 и 200°.

По ходу работы явилась необходимость определения критической температуры на некоторых стадиях полимеризации. Опыты производились следующим образом. Ампула с дивинилом погружалась в стеклянный термостат, установленный на определенную температуру. В момент появления мениска ампула вынималась и быстро охлаждалась. Затем определялось количество заполимеризовавшегося вещества. Результаты опытов приведены на рис. 1

[1] Такой дивинил именуется в дальнейшем „окисленным“ дивинилом.

в виде кривой, экстраполяция которой дает приблизительную критическую температуру самого дивинила около 164°.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основной реакцией процесса термополимеризации при данных температурах является образование димерной формы дивинила (этенилциклогексена),[1] и, естественно, можно было бы предположить, что сначала реакция идет по второму порядку, наблюдающиеся же отклонения от этого порядка отнести к ряду причин.

С этой точки зрения, а также с целью сравнения полученных нами данных с данными других авторов нами была построена (рис. 2) зависимость логарифмов начальных констант второго порядка от $\frac{1}{T}$. При этом оказалось, что до 150° С эта зависимость выражается прямолинейно, а выше 150° наблюдается перелом.[2] Принимая во внимание, что в интервале 150—175° лежит критическая температура дивинила и, следовательно, реакция вначале протекает в газообразной фазе, этот перелом может быть вполне естественным. Тем более, что значения теплот активации, подсчитанных из наклонов обоих участков, дают до 150° для чистого дивинила 12 870 кал. и для окисленного 13 000 кал.,[3] а выше 150° для чистого дивинила 24 890 кал. Последний результат совпадает с данными Вогана[4] и лаборатории завода „Химгаз",[5] полученными для дивинила в газообразном состоянии. Зависимость $\lg K \cdot 10^4$ от T^{-1} для всех случаев имеет следующий вид.

При $E = 12\,870$ кал.

$$\lg K \cdot 10^4 = \frac{2816}{T} + 7.771;$$

---

1 Лебедев, ЖРХО, **45**, 1296 (*1913*).

2 На рис. 2 пунктирная линия относится к окисленному дивинилу.

3 Это, между прочим, противоречит мнению Шторха, считающего, что влияние кислорода может снизить энергию активации. [См.:] J. Am. Ch. Soc., **66** [2], 374 (*1934*).

4 J. Am. Ch. Soc., **54**, 3863 (*1932*).

5 Бюлл. завода „Химгаз", **1**, 13 (*1934*).

при $E = 13\,000$ кал.

$$\lg K \cdot 10^4 = \frac{2848}{T} + 7.9;$$

при $E = 24\,890$ кал.

$$\lg K \cdot 10^4 = \frac{5444}{T} + 13.829.$$

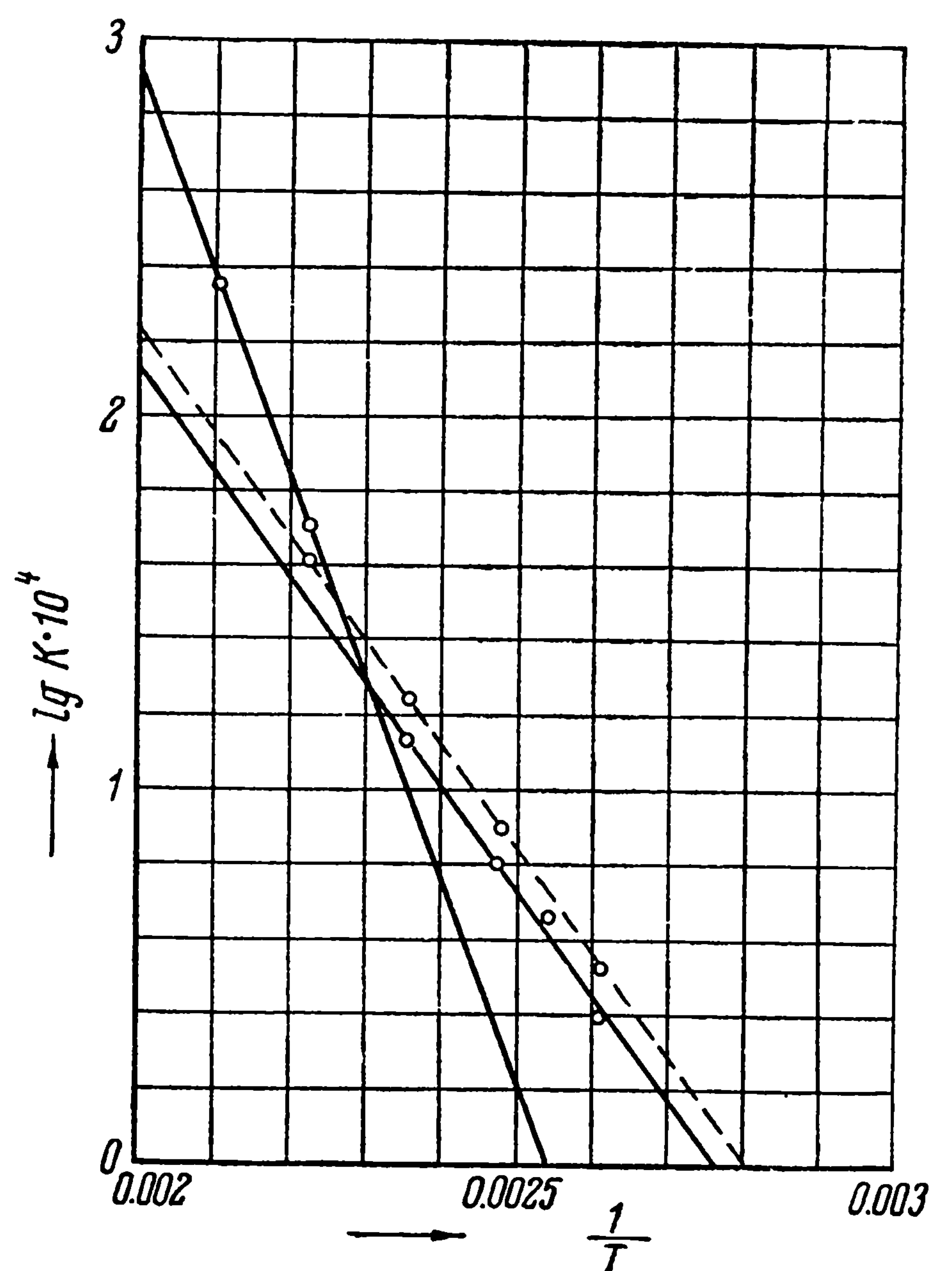


Рис. 2.

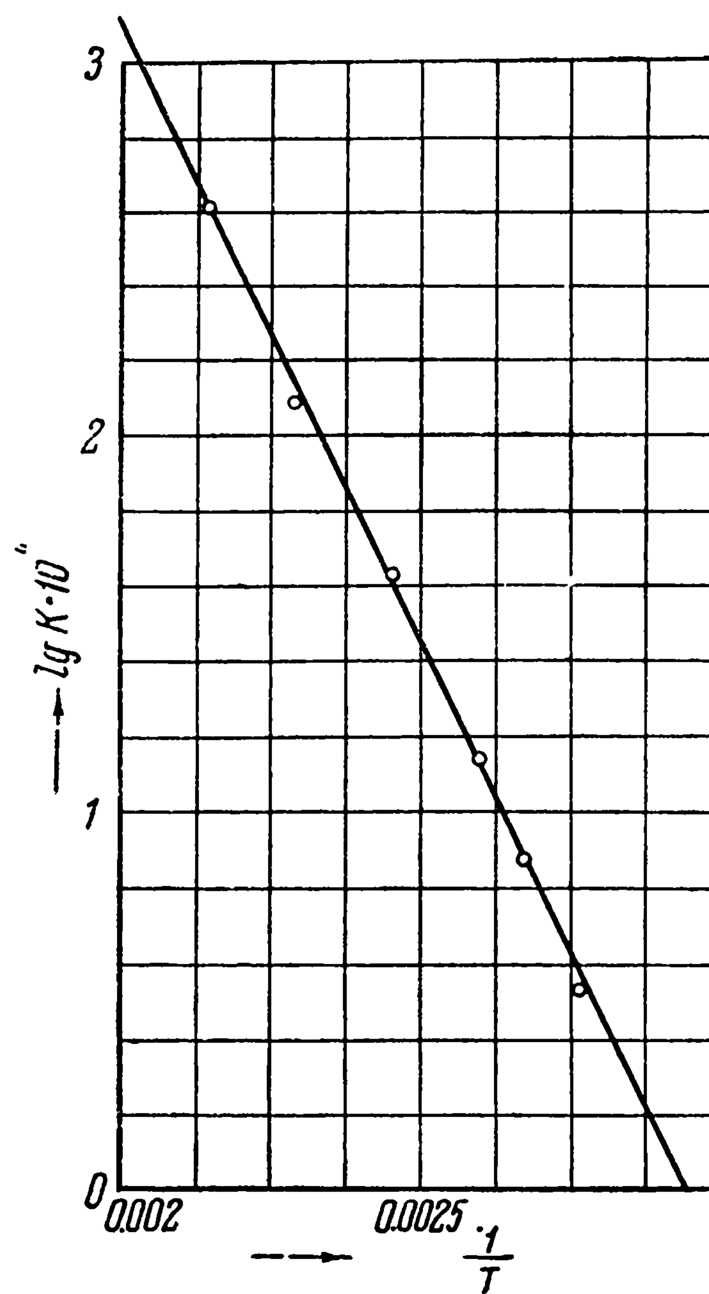


Рис. 3.

[В табл. 1] приведены значения температурного коэффициента, подсчитанного по уравнению

$$\lg \gamma = \frac{10 \cdot \lg \frac{K_{t_2}}{K_{t_1}}}{t_2 - t_1}.$$

Предположение о том, что излом прямой обусловлен критической температурой, подтверждается также тем обстоятельством, что зависимость логарифмов констант от T^{-1} при более глубоком пре-

Таблица I

Интервалы температур .	110—120°	120—130°	130—150°	150—175°	175—200°
Температурный коэффициент γ	1.85	1.4	1.4	1.8	1.8

вращении, соответствующем реакции в жидкой фазе, для всех температур укладывается в прямую. На рис. 3 приведена зависимость $\lg K \cdot 10^4$ от T^{-1}, соответствующая превращению $83^0/_0$ дивинила.

Из приведенных ниже табл. 3—9 следует рост констант второго порядка, причем при всех температурах он имеет своеобразный ход. Вначале наблюдается некоторое уменьшение константы (что говорит за более высокий порядок), а затем константа растет. На это обстоятельство указывает также Воган,[1] который объясняет это явление возможностью возникновения случайной реакции, вызванной следами перекисей в газообразном изопрене.

Далее из табл. 3—13 видно, что рост констант второго порядка увеличивается с повышением температуры опыта. Из последнего следует, что если рост констант обусловливается катализом продуктами реакции, то роль катализатора может играть димер, ибо при низких температурах, когда полимера образуется значительно больше, наблюдается гораздо меньший рост констант, чем при высоких температурах [3].

Определение порядка реакции по уравнению Вант-Гоффа

$$n = \frac{\lg \frac{dC_1}{dt} - \lg \frac{dC_2}{dt}}{\lg C_1 - \lg C_2}$$

дает значение около 1.5. В табл. 2 приведены значения, полученные для различных температур.

В табл. 3—13 приведен подсчет констант по уравнению

$$K = \frac{2}{t}\left(\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}}\right),$$

[1] J. Am. Ch. Soc., **65**, 4909 (*1933*).

Таблица 2

Дивинил чистый		Дивинил окисленный	
температура (в °C)	порядок по уравнению Вант-Гоффа	температура (в °C)	порядок по уравнению Вант-Гоффа
200	1.47	—	—
200	1.51	—	—
150	1.47	150	1.21
130	1.49	130	1.27

соответствующему порядку 1.5, а также по первому и второму порядкам для дивинила чистого и окисленного. При подсчете констант количество исходного вещества *a* принято равным единице.

Из приведенных табл. 3—13 видно, что при 110, 120 и 130° константа скорости сохраняет свое значение для уравнения порядка 1.5, при 150 и 175° порядок как бы снижается и константа сохраняет свое значение для первого порядка и, наконец, при 200° — константа вновь порядка 1.5. В пределах каждой температуры константа начинает расти примерно около 50% глубины превращения.

Можно было бы предположить, что процессы димеризации и полимеризации идут по разным порядкам. В этом случае пришлось бы процесс димеризации считать реакцией мономолекулярной, а процесс полимеризации — бимолекулярной. Это вытекает из того, что с повышением температуры относительное количество (см. ниже) димера растет, а порядок реакции приближается к первому.

Первый порядок реакции димеризации может быть обусловлен тем, что скорость самой реакции превосходит скорость процесса активации, происходящего в самой молекуле. Такое объяснение неминуемо должно было бы требовать, чтобы природа активации молекул, образующих димер, и молекул, образующих полимер, была бы различна, а также и различны должны были бы быть и скорости активации, иначе нельзя было бы объяснить второй порядок реакции полимеризации.

Это предположение натянуто и, кроме того, имеет противоречие в постоянстве отношения (см. ниже) димера и полимера в пре-

Таблица 3

Дивинил чистый ($t = 110°$)

Время нагревания (в мин.)	Количество димера + полимер	$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$K = \frac{2}{t}\left(\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}}\right)$
1440	0.26	$0.244 \cdot 10^{-3}$	$0.209 \cdot 10^{-3}$	$0.225 \cdot 10^{-3}$
2880	0.37	$0.204 \cdot 10^{-3}$	$0.160 \cdot 10^{-3}$	$0.180 \cdot 10^{-3}$
7200	0.63	$0.236 \cdot 10^{-3}$	$0.138 \cdot 10^{-3}$	$0.179 \cdot 10^{-3}$
10080	0.75	$0.297 \cdot 10^{-3}$	$0.137 \cdot 10^{-3}$	$0.196 \cdot 10^{-3}$
14400	0.83	$0.339 \cdot 10^{-3}$	$0.123 \cdot 10^{-3}$	$0.198 \cdot 10^{-3}$
18750	0.88	$0.391 \cdot 10^{-3}$	$0.113 \cdot 10^{-3}$	$0.201 \cdot 10^{-3}$

Таблица 4

Дивинил чистый ($t = 120°$)

Время нагревания (в мин.)	Количество димера + полимер	$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$K = \frac{2}{t}\left(\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}}\right)$
1080	0.33	$0.456 \cdot 10^{-3}$	$0.371 \cdot 10^{-3}$	$0.409 \cdot 10^{-3}$
1440	0.38	$0.425 \cdot 10^{-3}$	$0.332 \cdot 10^{-3}$	$0.375 \cdot 10^{-3}$
2880	0.58	$0.479 \cdot 10^{-3}$	$0.301 \cdot 10^{-3}$	$0.377 \cdot 10^{-3}$
4320	0.72	$0.595 \cdot 10^{-3}$	$0.295 \cdot 10^{-3}$	$0.412 \cdot 10^{-3}$
7200	0.84	$0.729 \cdot 10^{-3}$	$0.255 \cdot 10^{-3}$	$0.416 \cdot 10^{-3}$
10080	0.89	$0.803 \cdot 10^{-3}$	$0.219 \cdot 10^{-3}$	$0.400 \cdot 10^{-3}$
12960	0.94	$1.209 \cdot 10^{-3}$	$0.217 \cdot 10^{-3}$	$0.408 \cdot 10^{-3}$

Таблица 5

Дивинил чистый ($t = 120°$)

Время нагревания (в мин.)	Количество димера + полимер	$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$K = \frac{2}{t}\left(\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}}\right)$
1440	0.33	$0.345 \cdot 10^{-3}$	$0.278 \cdot 10^{-3}$	$0.306 \cdot 10^{-3}$
4320	0.70	$0.550 \cdot 10^{-3}$	$0.278 \cdot 10^{-3}$	$0.382 \cdot 10^{-3}$
7260	0.84	$0.830 \cdot 10^{-3}$	$0.252 \cdot 10^{-3}$	$0.413 \cdot 10^{-3}$
10207	0.92	$1.174 \cdot 10^{-3}$	$0.247 \cdot 10^{-3}$	$0.496 \cdot 10^{-3}$
13020	0.95	$1.400 \cdot 10^{-3}$	$0.230 \cdot 10^{-3}$	$0.533 \cdot 10^{-3}$

Таблица 6

Дивинил чистый ($t = 130°$)

Время нагревания (в мин.)	Количество димера + полимер	$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$K = \frac{2}{t} \left(\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}} \right)$
240	0.13	$0.622 \cdot 10^{-3}$	$0.580 \cdot 10^{-3}$	$0.600 \cdot 10^{-3}$
367	0.19	$0.639 \cdot 10^{-3}$	$0.574 \cdot 10^{-3}$	$0.605 \cdot 10^{-3}$
720	0.31	$0.621 \cdot 10^{-3}$	$0.515 \cdot 10^{-3}$	$0.564 \cdot 10^{-3}$
1440	0.52	$0.752 \cdot 10^{-3}$	$0.510 \cdot 10^{-3}$	$0.615 \cdot 10^{-3}$
2880	0.74	$1.988 \cdot 10^{-3}$	$0.477 \cdot 10^{-3}$	$0.667 \cdot 10^{-3}$
4320	0.86	$1.422 \cdot 10^{-3}$	$0.455 \cdot 10^{-3}$	$0.774 \cdot 10^{-3}$
5760	0.91	$1.755 \cdot 10^{-3}$	$0.412 \cdot 10^{-3}$	$0.809 \cdot 10^{-3}$
7212	0.93	$1.842 \cdot 10^{-3}$	$0.368 \cdot 10^{-3}$	$0.771 \cdot 10^{-3}$

Таблица 7

Дивинил чистый ($t = 150°$)

Время нагревания (в мин.)	Количество димера + полимер	$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$K = \frac{2}{t} \left(\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}} \right)$
30	0.04	$1.209 \cdot 10^{-3}$	$1.361 \cdot 10^{-3}$	$1.40 \cdot 10^{-3}$
60	0.08	$1.351 \cdot 10^{-3}$	$1.389 \cdot 10^{-3}$	$1.43 \cdot 10^{-3}$
120	0.15	$1.424 \cdot 10^{-3}$	$1.354 \cdot 10^{-3}$	$1.42 \cdot 10^{-3}$
240	0.26	$1.464 \cdot 10^{-3}$	$1.255 \cdot 10^{-3}$	$1.35 \cdot 10^{-3}$
840	0.73	$3.219 \cdot 10^{-3}$	$1.559 \cdot 10^{-3}$	$2.20 \cdot 10^{-3}$
1140	0.83	$4.283 \cdot 10^{-3}$	$1.554 \cdot 10^{-3}$	$2.50 \cdot 10^{-3}$
1440	0.88	$5.093 \cdot 10^{-3}$	$1.472 \cdot 10^{-3}$	$3.31 \cdot 10^{-3}$

Таблица 8

Дивинил чистый ($t = 175°$)

Время нагревания (в мин.)	Количество димера + полимер	$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$K = \frac{2}{t} \left(\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}} \right)$
30	0.13	$4.936 \cdot 10^{-3}$	$4.566 \cdot 10^{-3}$	$4.80 \cdot 10^{-3}$
60	0.24	$5.292 \cdot 10^{-3}$	$4.590 \cdot 10^{-3}$	$4.90 \cdot 10^{-3}$
120	0.45	$6.912 \cdot 10^{-3}$	$4.963 \cdot 10^{-3}$	$5.80 \cdot 10^{-3}$
184	0.58	$7.664 \cdot 10^{-3}$	$4.780 \cdot 10^{-3}$	$5.90 \cdot 10^{-3}$
300	0.77	$11.47 \cdot 10^{-3}$	$4.973 \cdot 10^{-3}$	$7.23 \cdot 10^{-3}$
420	0.88	$13.07 \cdot 10^{-3}$	$4.485 \cdot 10^{-3}$	$9.01 \cdot 10^{-3}$
570	0.89	$14.19 \cdot 10^{-3}$	$3.873 \cdot 10^{-3}$	—

Таблица 9

Дивинил чистый ($t = 200°$)

Время нагревания (в мин.)	Количество димера + полимер	$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$K = \frac{2}{t}\left(\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}}\right)$
7.5	0.14	$21.70 \cdot 10^{-3}$	$20.11 \cdot 10^{-3}$	$20.8 \cdot 10^{-3}$
15	0.24	$21.05 \cdot 10^{-3}$	$18.30 \cdot 10^{-3}$	$19.6 \cdot 10^{-3}$
30	0.40	$22.22 \cdot 10^{-3}$	$17.03 \cdot 10^{-3}$	$19.4 \cdot 10^{-3}$
60	0.60	$25.00 \cdot 10^{-3}$	$15.27 \cdot 10^{-3}$	$19.37 \cdot 10^{-3}$
90	0.76	$35.19 \cdot 10^{-3}$	$15.86 \cdot 10^{-3}$	$23.13 \cdot 10^{-3}$
120	0.83	$40.68 \cdot 10^{-3}$	$14.77 \cdot 10^{-3}$	$23.75 \cdot 10^{-3}$
160	0.87	$41.82 \cdot 10^{-3}$	$12.75 \cdot 10^{-3}$	$22.16 \cdot 10^{-3}$
180	0.90	$50.00 \cdot 10^{-3}$	$12.79 \cdot 10^{-3}$	$24.03 \cdot 10^{-3}$
210	0.92	$54.76 \cdot 10^{-3}$	$12.03 \cdot 10^{-3}$	$24.14 \cdot 10^{-3}$
240	0.94	$65.28 \cdot 10^{-3}$	$11.72 \cdot 10^{-3}$	$25.69 \cdot 10^{-3}$

Таблица 10

Дивинил окисленный ($t = 110°$)

Время нагревания (в мин.)	Количество димера + полимер	$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$K = \frac{2}{t}\left(\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}}\right)$
1140	0.34	$0.360 \cdot 10^{-3}$	$0.289 \cdot 10^{-3}$	$0.320 \cdot 10^{-3}$
2880	0.49	$0.333 \cdot 10^{-3}$	$0.234 \cdot 10^{-3}$	$0.277 \cdot 10^{-3}$
5760	0.65	$0.322 \cdot 10^{-3}$	$0.182 \cdot 10^{-3}$	$0.329 \cdot 10^{-3}$
8880	0.83	$0.549 \cdot 10^{-3}$	$0.199 \cdot 10^{-3}$	$0.321 \cdot 10^{-3}$
11520	0.87	$0.581 \cdot 10^{-3}$	$0.177 \cdot 10^{-3}$	$0.301 \cdot 10^{-3}$
12960	0.89	$0.599 \cdot 10^{-3}$	$0.170 \cdot 10^{-3}$	$0.310 \cdot 10^{-3}$
13680	0.91	$0.739 \cdot 10^{-3}$	$0.176 \cdot 10^{-3}$	$0.340 \cdot 10^{-3}$

Таблица 11

Дивинил окисленный ($t = 130°$)

Время нагревания (в мин.)	Количество димера + полимер	$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$K = \frac{2}{t}\left(\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}}\right)$
240	0.15	$0.735 \cdot 10^{-3}$	$0.677 \cdot 10^{-3}$	$0.709 \cdot 10^{-3}$
361	0.19	$0.649 \cdot 10^{-3}$	$0.769 \cdot 10^{-3}$	$0.615 \cdot 10^{-3}$
720	0.41	$0.955 \cdot 10^{-3}$	$0.733 \cdot 10^{-3}$	$0.839 \cdot 10^{-3}$
1440	0.61	$1.080 \cdot 10^{-3}$	$0.654 \cdot 10^{-3}$	$0.834 \cdot 10^{-3}$
2880	0.81	$1.480 \cdot 10^{-3}$	$0.577 \cdot 10^{-3}$	$0.898 \cdot 10^{-3}$
4320	0.89	$1.873 \cdot 10^{-3}$	$0.510 \cdot 10^{-3}$	$0.932 \cdot 10^{-3}$
7200	0.98	$2.639 \cdot 10^{-3}$	$0.416 \cdot 10^{-3}$	$0.686 \cdot 10^{-3}$

Таблица 12

Дивинил окисленный ($t = 150°$)

Время нагревания (в мин.)	Количество димера + полимер	$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$K = \frac{2}{t}\left(\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}}\right)$
30	0.05	$1.791 \cdot 10^{-3}$	$1.710 \cdot 10^{-3}$	$1.733 \cdot 10^{-3}$
120	0.16	$1.634 \cdot 10^{-3}$	$1.453 \cdot 10^{-3}$	$1.512 \cdot 10^{-3}$
240	0.29	$1.743 \cdot 10^{-3}$	$1.425 \cdot 10^{-3}$	$1.558 \cdot 10^{-3}$
480	0.52	$2.256 \cdot 10^{-3}$	$1.529 \cdot 10^{-3}$	$1.345 \cdot 10^{-3}$
660	0.65	$2.813 \cdot 10^{-3}$	$1.590 \cdot 10^{-3}$	$2.091 \cdot 10^{-3}$
745	0.71	$3.286 \cdot 10^{-3}$	$1.624 \cdot 10^{-3}$	$2.30 \cdot 10^{-3}$
840	0.76	$3.764 \cdot 10^{-3}$	$1.699 \cdot 10^{-3}$	$2.478 \cdot 10^{-3}$
1500	0.86	$4.095 \cdot 10^{-3}$	$1.311 \cdot 10^{-3}$	$2.229 \cdot 10^{-3}$

Таблица 13

Дивинил окисленный ($t = 175°$)

Время нагревания (в мин.)	Количество димера + полимер	$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$K = \frac{2}{t}\left(\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}}\right)$
15	0.08	$4.225 \cdot 10^{-3}$	$4.122 \cdot 10^{-3}$	$4.133 \cdot 10^{-3}$
30	0.10	$3.869 \cdot 10^{-3}$	$3.512 \cdot 10^{-3}$	$3.60 \cdot 10^{-3}$
60	0.20	$4.557 \cdot 10^{-3}$	$3.72 \cdot 10^{-3}$	$3.933 \cdot 10^{-3}$
120	0.37	$4.980 \cdot 10^{-3}$	$3.851 \cdot 10^{-3}$	$4.333 \cdot 10^{-3}$
173	0.51	$6.113 \cdot 10^{-3}$	$4.124 \cdot 10^{-3}$	$4.953 \cdot 10^{-3}$
300	0.71	$8.121 \cdot 10^{-3}$	$4.032 \cdot 10^{-3}$	$5.713 \cdot 10^{-3}$
420	0.80	$9.829 \cdot 10^{-3}$	$3.832 \cdot 10^{-3}$	$6.128 \cdot 10^{-3}$
570	0.88	$12.62 \cdot 10^{-3}$	$3.720 \cdot 10^{-3}$	$6.621 \cdot 10^{-3}$

делах одной температуры. Однако графический расчет порядка образования димера дает для некоторых температур значение около единицы.

По данным табл. 16 путем графического дифференцирования кривых образования димера был определен порядок этой реакции. Оказалось, что порядок, определенный из наклона прямой зависимости логарифмов скоростей ($\lg W$) от логарифмов концентрации ($\lg C$), имеет значение около единицы для температур 110 и 120°. Для 175 и 200° получаются значения 1.4. Полученные данные при-

ведены в табл. 14. Значения констант получены экстраполяцией прямой скоростей на ординату, соответствующую значению концентрации дивинила, равной единице.

Таблица 14

Температура опыта [в °C]	Время (в мин.)	lg W	lg C	Порядок реакции	Константа скорости
110	1440	$\bar{3}.989$	1.875		
110	7200	$\bar{3}.552$	1.568	1.14	$0.708 \cdot 10^{-4}$
110	18750	$\bar{3}.098$	1.079		
120	1080	$\bar{2}.447$	1.826		
120	2880	$\bar{3}.982$	1.623		
120	7200	$\bar{3}.480$	1.204	1.2	$1.05 \cdot 10^{-4}$
120	12960	$\bar{4}.885$	0.699		
175	300	$\bar{2}.845$	1.352	1.4	$9.12 \cdot 10^{-4}$
175	570	$\bar{2}.426$	1.041		
200	7.5	0.211	1.935		
200	60	$\bar{1}.754$	1.602	1.4	$2.82 \cdot 10^{-3}$
200	120	$\bar{1}.236$	1.230		
200	180	$\bar{2}.869$	1.000		

Необходимо еще отметить то обстоятельство, что реакция на всем протяжении проходит под переменным давлением. Напр., при 200° давление падает от приблизительно 80 атм.[1] до незначительного давления, создаваемого упругостью пара димера.

Влияние давления на скорость термополимеризации было изучено Тамманом,[2] который установил, что при возрастании давления от 1 до 1500 атм. при одной и той же температуре отношение констант скоростей

$$\frac{K_{1500}}{K_1} = 5.90 \cdot 10^6$$

[1] Если не принимать во внимание возможную ассоциацию молекул дивинила.

[2] Z. ang. Chem., **200**, 113 (*1931*).

и от 500 до 3000 атм.

$$\frac{K_{3000}}{K_{500}} = 25.0.$$

Коннант и Тонберг[1] считают, что при больших давлениях изменение на 15° при полимеризации изопрена эквивалентно давлению в 3000 атм. Увеличение давления с 2000 до 12 000 атм. увеличивает скорость примерно в 100 раз. Отсюда следует, что с понижением давления в пределах одной и той же температуры константа должна уменьшаться, а не расти. Такая же закономерность установлена Пизом.[2] Им было показано, что полимеризация этилена идет по второму порядку при высоких давлениях и приближается к третьему — при низких.

Принимая во внимание изложенное, наблюдающийся в нашем случае рост констант второго порядка не может быть объяснен влиянием давления. Ввиду того, что в нашей работе мы имеем условия, значительно отличающиеся от работ приведенных выше авторов, интересным является подсчет констант скоростей на основании теории столкновений.[3]

Воган[4] для высоких температур получил отношение вычисленной K и полученной экспериментально для дивинила, равное 1/16 800. В нашем случае мы получаем совершенно другой результат.

Для сравнения полученных нами данных с данными Вогана расчет нами был произведен по второму порядку. В табл. 15 приведены результаты подсчета. Расчет производился по формуле

$$Z = \sqrt{2} \cdot \pi r^2 u n^2 \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

где r — диаметр молекулы дивинила, равный $4.5 \cdot 10^{-8}$, u — корень квадратный из средней квадратичной скорости молекул, n — число молекул в 1 мл.

[1] J. Am. Ch. Soc., **52**, 1654 (*1930*).

[2] J. Am. Ch. Soc., **51**, 3470—3475 (*1929*).

[3] Необходимо помнить, что при температурах выше критической в начале реакции мы имеем дивинил в газообразном состоянии.

[4] J. Am. Ch. Soc., **54**, 3863—3876 (*1932*).

Таблица 15

Температура опыта [в °C]	Значения K_1, вычисленные по теории	Значения K_2, полученные экспериментально	Отношение K_2/K_1
200	5.66	9.33	1.6
175	1.97	1.94	0.99
130	0.052	0.262	5.04 *
130	0.052	0.263	5.06
120	0.033	0.124	3.76

* Для температур 130 и 120° такой расчет не вполне приемлем, так как в этом случае мы имеем значительную массу вещества в жидком состоянии.

Константы выражены в грамм-молекулах в 1 мл в минуту. Экспериментальные константы подсчитаны для начальных моментов реакции.

Из полученного следует совпадение подсчитанных констант с экспериментальными.

Если принять образование в процессе полимеризации промежуточного нестойкого комплекса из двух молекул дивинила, то, очевидно, давление способствует его стабилизации.

В табл. 16 и 17 приведены данные опытов, в которых определялось количество димера и полимера. Из приведенных данных для чистого дивинила следует подтверждение основных положений С. В. Лебедева. Отношение димера к полимеру остается постоянным для данной температуры. Это отношение изменяется с повышением температуры в сторону увеличения относительного количества димера. Постоянство отношения димера к полимеру говорит за то, что образование обоих продуктов следует по одному порядку, что противоречит предположению о разных порядках реакции.

На постоянство отношения димера к полимеру указывают также Гапон[1] и Витби и Крозье.[2]

На основании полученных нами результатов можно сделать заключение, что дивинил, подвергавшийся действию воздуха, поли-

[1] ЖРХО, **62**, 6 (*1930*).

[2] Canad. J. Res., **6**, 203 (*1932*).

Таблица 16

Дивинил чистый

Температура опыта [в °C]	Количество полимера в долях единицы	Количество димера в долях единицы	Отношение димера к полимеру	Время нагревания (в мин.)
110	0.04	0.21	5.3	1440
110	0.08	0.55	6.9	7200
110	0.12	0.76	6.3	18750
120	0.02	0.31	16	1080
120	0.03	0.55	18	2880
120	0.04	0.80	20	7200
120	0.05	0.84	17	10080
120	0.06	0.89	15	12960
130	0.05	0.81	16	4320
175	0.031	0.744	24	300
175	0.036	0.854	23.7	570
200	0.006	0.134	22	7.5
200	0.023	0.577	25	60
200	0.030	0.73	24	90
200	0.039	0.791	20.3	120
200	0.047	0.853	18.2	180

Таблица 17

Дивинил окисленный

Температура опыта [в °C]	Количество полимера в долях единицы	Количество димера в долях единицы	Отношение димера к полимеру	Время нагревания (в мин.)
110	0.18	0.16	0.9	1440
110	0.20	0.45	2.3	5760
110	0.20	0.71	3.5	13680
130	0.11	0.78	7.1	4320
130	0.11	0.87	7.9	7200
150	0.06	0.46	7.7	480
150	0.08	0.78	9.8	1500

меризуется значительно скорее, чем чистый. Это видно из кривых, приведенных на рис. 4.

К аналогичным выводам приходят также Коннант,[1] Ленер,[2] Шторх[3] и другие авторы, изучавшие влияние кислорода на полимеризацию непредельных соединений. Необходимо отметить, что кислород ни в коем случае нельзя считать инертным газом по отношению к дивинилу, как это делает Рубановский.[4]

Кроме того, нам удалось установить весьма любопытную роль кислорода в процессе термополимеризации. Оказалось, что, несмотря на то что общее количество (димер + полимер) заполимеризовавшегося дивинила в случае чистого дивинила меньше, относительное количество димера в чистом дивиниле всегда больше, чем в полученном на воздухе. Это следует из сравнения табл. 16 и 17. Очевидно, кислород преимущественно влияет на образование полимера [4]. Наглядно это видно из приведенных рис. 5—8, из которых также следует, что действие кислорода имеет место главным образом в начале процесса. Благодаря указанному действию

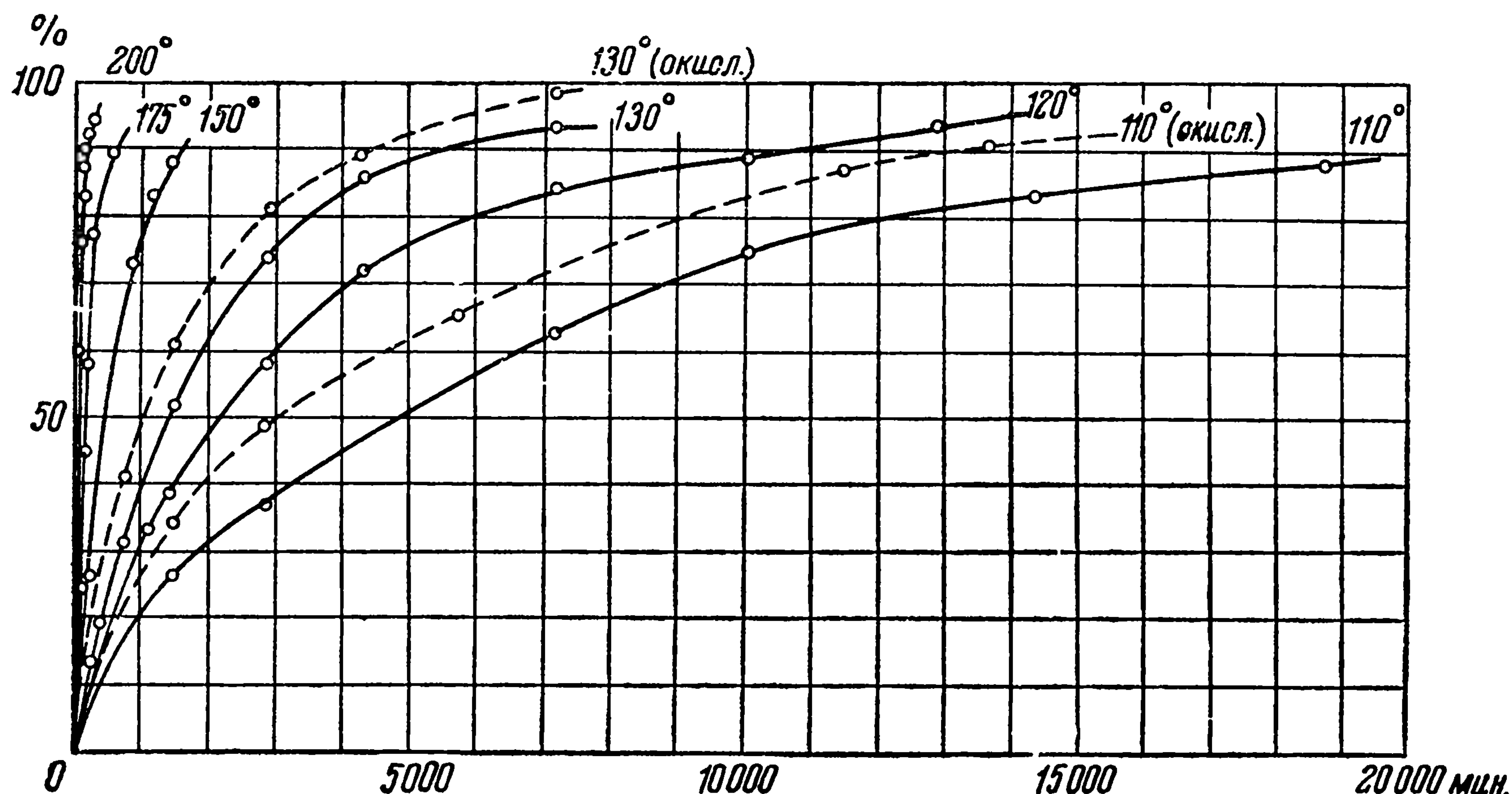


Рис. 4.

[1] J. Am. Ch. Soc., **52**, 1659—1669 (*1930*).

[2] J. Am. Ch. Soc., **53**, 3752 (*1931*).

[3] J. Am. Ch. Soc., **66**, 374—378 (*1934*).

[4] Ж. Физ. Хим., **4**, 4 (*1933*).

кислорода нарушается и постоянство отношения димера к полимеру.

Было исследовано влияние набивки стеклом на скорость реакции. В табл. 18 приведены результаты опытов.

Таблица 18

Температура опыта [в °C]	Время полимеризации (в час.)	Количество стекла (в г)	Диаметр частицы (в см)	Полимер + димер (в %)
150	5	0.6093	> 0.75	30
150	5	4.2260		39
150	5	4.6904		33
150	5	Контрольная		28
150	5	»		33
130	13	2.5044	> 0.75	36
130	13	2.3548		27.3
130	13	Контрольная		30.2

Из приведенных результатов следует, что в жидкой фазе реакция гомогенна, ибо скорость ее не зависит от набивки стеклом, сильно увеличивающей поверхность сосуда.

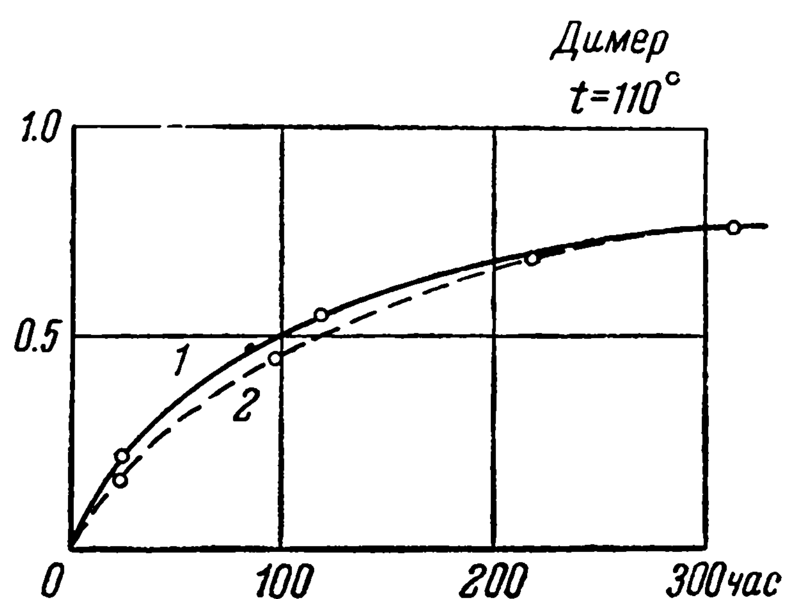


Рис. 5.

1 — дивинил чистый; 2 — дивинил окисленный.

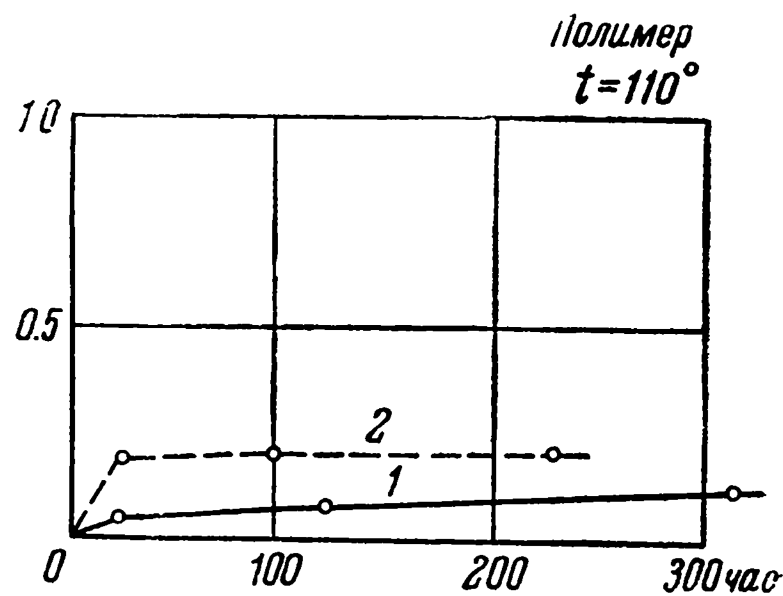


Рис. 6.

Обозначения те же, что и на рис. 5.

Это обстоятельство, а также ряд других, как то: воспроизводимость опыта, отсутствие периода индукции и полное прекращение процесса при охлаждении, как будто бы говорят не в пользу

цепного механизма процесса в данных условиях. Очевидно, это должно было бы относиться к обеим реакциям процесса термополимеризации, ибо при низких температурах, где полимера образуется значительное количество, периода индукции нет. Единственное обстоятельство, могущее говорить в пользу цепного характера, это рост констант, но из вышеизложенного следует, что этот рост может найти и другое объяснение [5].

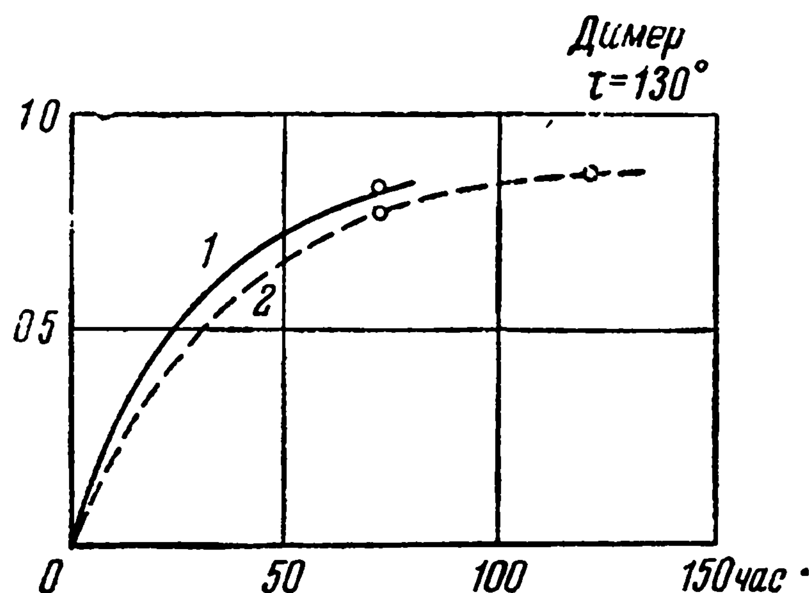


Рис. 7.

Обозначения те же, что и на рис. 5.

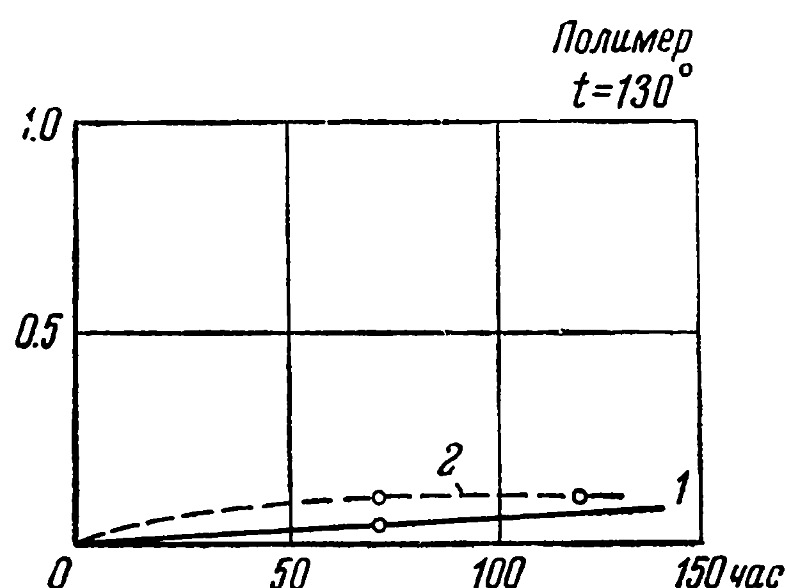


Рис. 8.

Обозначения те же, что и на рис. 5.

Необходимо, однако, не забывать, что все приведенные факты не являются вполне характерными показателями отсутствий цепи, так как мы имеем дело с веществом в жидком состоянии.

В заключение необходимо отметить, что удачный выбор температурного интервала дал возможность установить различие гомогенных реакций в жидкой и газообразной фазах. Полученные данные могут послужить материалом для разрешения вопросов, связанных с изучением жидкого состояния вещества.

ВЫВОДЫ

1. Исследована термическая полимеризация дивинила в интервале температур 110—200° и получены кривые скорости реакции для каждой температуры.

2. Получены уравнения зависимости $\lg K$ второго порядка от T^{-1} для реакции в жидкой и газообразной фазах; из наклона

прямых этих зависимостей подсчитаны энергии активации в жидкой фазе около 13 000 кал. и в газообразной фазе около 25 000 кал.

3. Установлено, что порядок реакции меняется с изменением температуры опыта. Средний порядок реакции по Вант-Гоффу приблизительно равен 1.5.

4. Константа скорости реакции, подсчитанная на основании теории столкновений для реакций второго порядка, достаточно близка к экспериментально полученной.

5. Установлено ускоряющее действие кислорода на процесс термополимеризации дивинила, причем действие кислорода направлено на увеличение образования полимера.

6. Установлена гомогенность реакции в жидкой фазе.

О ТЕПЛОТЕ ГОРЕНИЯ ДИВИНИЛА И ПРОДУКТОВ ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИИ [1]

(Совместно с *Г. Г. Коблянским*, *М. А. Хохловкиным*, *Н. И. Куйбиной* и *М. М. Гольдман*)

Процесс полимеризации дивинила, несмотря на почти двадцатилетнюю давность первых публикаций [1] по полимеризации дивинила, до сих пор оставался малоизученным.

В настоящее время положение в этой области резко изменилось. Мы имеем громадный рост интереса к теоретическим изысканиям в области полимеризации.

Причиной этого является то громадное практическое значение, какое получают полимерные формы органических веществ в виде каучука, пластмасс и т. п.

Одним из важнейших явлений, сопровождающих образование высокомолекулярных форм при полимеризации, является тепловой эффект полимеризации. Этот эффект может сделаться существенной характеристикой различных разновидностей полимера, так как и величина частичного веса и структура данной формы получают свое отражение в величине теплового эффекта процесса полимеризации.

Можно привести очень много примеров попыток увязать строение молекул различных соединений с энергетическими данными. Так, напр., по тепловым эффектам Томсен и впоследствии Каблу-

---

[1] С. В. Лебедев и Н. А. Скавронская, ЖРХО, **42**, 726 (*1910*); **43**, 1124 (*1911*).

ков[1] характеризовали первичные, вторичные и третичные соединения. Аналогичные попытки делались Лугининым и другими авторами, и среди них заслуживают особого внимания работы А. Вейнберга,[2] Фаянса[3] и Гримма.[4] В этих работах на основании экспериментальных данных О. Луммера[5] и теплот горения углеводородов делаются заключения о количествах энергии, приходящейся на связь между различными атомами и группами в алифатическом и ароматическом рядах. Однако подобного рода расчет нельзя применять к молекулам любой сложности. С усложнением молекулы изменяется количество энергии для связи между двумя углеродными атомами. Определение работы диссоциации гексафенилэтана[6] дает для связи C—C 11.5 ккал., тогда как по Фаянсу в алифатических углеводородах связи C—C соответствует 71 ккал. Аналогичное уменьшение энергии для связи нужно ожидать и в случае высокополимерных соединений. Здесь мы, повидимому, не имеем аддитивности тепловых эффектов с увеличением сложности молекулы, которая имеет место у углеводородов со сравнительно небольшой молекулой. Здесь с усложнением молекулы разница в тепловых эффектах становится весьма малой.

Имеются попытки характеризовать сложность молекулы высокополимерных соединений по данным теплот горения. Одной из удачных попыток такого рода является работа Каррера.[7] Каррер по разнице между теплотами горения глюкозы и мальтозы подсчитал теплоты горения более сложных продуктов этого ряда. Подсчитанные данные вполне совпадают с экспериментально полученными. В отношении каучука и, в частности, полимеров дивинила такого рода расчет вызывает затруднение вследствие того, что здесь мы

---

1 ЖРХО, **19**, 566 (*1887*).
2 B., **53**, 1347, 1373 (*1920*).
3 B., **43**, 643 (*1920*); **55**, 2829 (*1922*).
4 Z. phys. Chem., **102**, 141 (*1923*).
5 Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur (*1914*).
6 B., **53**, 1378 (*1920*); **55**, 2844 (*1922*).
7 Einführung in d. Chemie d. polymere Knohlenhydrate, Leipzig (*1925*).

имеем дело с соединением, для которого не выяснена окончательно как закономерность образования из элементарных молекул, так и степень сложности самой молекулы. Мессенджер[1] на основании одинаковых теплот горения каучука, гуттаперчи и балаты делает заключение о близком сходстве этих трех продуктов, склоняясь в пользу предположения Миделя,[2] что они являются стереоизомерами.

Изучение теплового эффекта полимеризации и условий, влияющих на изменение его величины, имеет непосредственный практический интерес.

Для характеристики той роли, которую играет величина теплового эффекта полимеризации, можно указать на случаи „горения" блоков каучука в заводских полимеризационных аппаратах. Тепловой эффект полимеризации, как показано в настоящем исследовании, велик и колеблется для различных полимерных форм дивинила. Для натриевого полимера он имеет величину около 330 кал./г. При адиабатически проведенном процессе, считая теплоемкость полимера около 0.5 кал., надо ожидать подъема температуры до 660°. Отсюда видно, какой важной и далеко не легкой задачей является своевременный и скорый отвод тепла полимеризации. Иногда, повидимому при наличии некоторых возбудителей, процесс протекает столь стремительно, что убрать достаточно быстро теплоту не удается и блок каучука разрушается с образованием обычных продуктов пиролиза каучука.

В настоящей работе были исследованы дивинил, димер дивинила, растворимая и нерастворимая формы термополимера, растворимая и нерастворимая формы натрийполимера и, наконец, губчатый автополимер. При этом получены следующие данные:

1. Дивинил (газ)	11 254 кал./г.
2. Димер дивинила	10 932 „
3. Натриевый полимер, полученный в лаборатории в бутылках (растворимый)	10 825 „

---

[1] I. R. I. Trans., **5**, 1, 71 (*1929*).

[2] Gummi-Ztg., **41**, 2369 (*1927*).

4. Натриевый полимер, полученный в заводских полимеризаторах:	
а) растворимая форма средней пластичности	10 835 кал./г
б) нерастворимая форма низкой пластичности	10 745 "
в) растворимая форма высокой пластичности	10 862 "
5. Термополимер:	
а) растворимая форма	10 732 "
б) нерастворимая форма	10 600 "
6. Автополимер	10 823 "

Различные по своей природе полимеры дивинила обладают одной и той же теплотой горения, что можно объяснить тем, что в одном случае теплота горения определяется преимущественно величиной молекулы, а в другом случае — особенностями его структуры. По приведенным выше данным мы имеем такие примеры: нерастворимая форма натриевого полимера (10 745 кал./г) и растворимая термополимера (10 732 кал./г) имеют практически одинаковые теплоты горения, между тем как по своим свойствам и структуре они отличаются. Заслуживает внимания довольно большая разница между теплотами горения растворимых и нерастворимых форм натриевых полимеров и термополимеров, что указывает не только на разницу в величине молекул, но и на особенности строения. Некоторую аналогию представляет сравнение данных теплот горения естественного каучука (10 700 кал./г)[1] и полициклокаучука (10 584 кал./г).[2] Что касается автополимера, то здесь нам, к сожалению, удалось только провести сжигание образца, представлявшего смесь растворимой и нерастворимой форм. В исследованном

---

[1] Weber [India Rubb., **5**, 107 (*1919*)] дает для очищенного паракаучука теплоту горения 10 669 кал./г, Kirchhoff и Mathülke [B., **57**, 1266 (*1924*)] для очищенного светлого крепа с поправкой на кислород — 10 700 кал./г, Geiger [Landolt, **2** (*1931*)] — 10 760 кал./г, Hidemaro Endoh [J. Soc. Chem. Ind. Japan Suppl., **35**, 1, 4B—7B (*1932*)] для паракаучука — 10 761 кал./г, смокед-шит — 10 680.4 кал./г и светлого крепа — 10 681.6 кал./г. Отличаются лишь данные Mesenger [I. R. I. Trans., **5**, 1, 71 (*1929*)], который дает для паракаучука 10 970 кал./г, но эта величина сомнительна, так как она выведена из сильно колеблющихся данных и не вяжется с теплотой горения димера изопрена, равной 10 810 кал./г, которая, очевидно, должна быть больше теплоты горения каучука.

[2] Landolt — Börnstein, **2**, 1653 (*1931*).

образце преобладала нерастворимая форма (около 75%), и большой тепловой эффект горения указывает, повидимому, на особенность строения этой разновидности полимера, отличающей ее от натриевого полимера и термополимера.

Приведенный в настоящей работе фактический материал в сочетании с исследованиями по изучению строения различных форм полимеров дивинила поможет выяснить их природу и дать существенные указания о путях их образования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение теплоты горения производилось в калориметрических бомбах из крупповской стали, в большом калориметре и в некоторых случаях в микрокалориметре. Водяные числа устанавливались по камфоре, нафталину и бензойной кислоте.

В начале нашей работы мы вели определения водяного числа по камфоре. Впоследствии нами были получены от Кальбаума нафталин и бензойная кислота специального назначения, по которым мы и устанавливали свои числа. Для теплот горения указанных продуктов брались: для камфоры — 9291 кал./г, для бензойной кислоты — 6324 кал./г и для нафталина — 9614 кал./г. Для последних двух указаны данные, которыми были снабжены образцы от Кальбаума.

Встречающиеся в наших определениях водяные числа определены при помощи следующих веществ: числа 360 и 361 — по камфоре, 379 — по нафталину и бензойной кислоте и 78.5 — для микробомбы по бензойной кислоте.

Количество воды в калориметре бралось всегда одно и то же. Сожигания производились либо в платиновой чашечке, либо в стеклянных ампулах, вкладываемых в платиновую чашечку, смотря по обстоятельствам. Зажигание навески производилось при помощи железной проволочки (теплота горения 1600 кал./г), зажигаемой электрическим током от трансформатора (12 в).

Отсчеты брались через каждые 0.5 минуты. Все определения производились в отдельной комнате при температуре от 18 до 25°.

Отсчеты по термометру Бекмана с точностью до 0.001°. Вес воды брался с точностью до 0.5 г, навески веществ для сжигания при навеске 0.4—0.6 г — с точностью до 0.0001 г и в случае сожжения в микрокалориметре при навеске в 0.04—0.08 г — с точностью до 0.00001 г.

Водяное значение системы определялось по уравнению

$$K = \frac{QG + 1600G_1}{\Delta t + C} - M,$$

где K — водяное значение системы без воды, Q — теплота горения 1 г стандартного вещества, G — его навеска, G_1 — вес железной проволочки, 1600 кал. — теплота горения 1 г железной проволочки, Δt — подъем температуры, C — поправка на лучеиспускание, M — вес воды в калориметре.

Расчет теплот горения соответственно производился по формуле

$$Q = (M + K)(\Delta t + C) - 1600\,G_1.$$

Поправка на лучеиспускание вводилась по формуле Реньо-Пфаундлера

$$C = m\nu_0 + \frac{n_0 - \nu_0}{N - \nu}\left(\frac{H_0 + H_m}{2} + \sum_1^{m-1} H - m\nu\right).$$

Вводилась поправка на потерю веса при взвешивании воды для калориметра. Не вводились поправки на потерю веса в воздухе при взятии навески сжигаемого вещества и на теплоту образования азотной кислоты.

То обстоятельство, что в работе употреблялись различные приборы, не имеет особенного значения, ибо они все проконтролированы относительно друг друга. Напр., на приборах с водяными числами 360 и 379 получены одни и те же значения для теплот горения димера дивинила. На приборах с водяными числами 379 и 78.5 получены также одни и те же значения для теплот горения дивинила.

Общие указания об очистке объектов исследования

При подготовке к сожжению натрийполимеров основной целью было удаление примеси металлического натрия и его соединений. 1%-й раствор в бензоле тщательно взбалтывался с многократно сменявшейся прокипяченной водой до отсутствия реакции с фенолфталеином и осаждался затем ацетоном в надежде удалить последним продукты окисления. Впоследствии мы поступали иначе. К раствору полимера в бензоле приливали спирт в количестве, не вызывавшем осаждения, и раствор оставляли стоять несколько дней. Затем избытком спирта из раствора осаждался весь полимер. Осаждение ацетоном не давало никаких преимуществ. В этом случае мы всегда получали много мути, состоящей из очень мелких частиц полимера. Эту муть трудно было извлечь, а пренебрежение ею вело к потере некоторой части полимера и, возможно, части его отдельной фракции. Кроме того, как показал опыт, таким образом не удавалось избавиться от продуктов окисления.

Осаждение спиртом производилось 3—4 раза; после последнего осаждения полимер оставлялся в спирте на несколько дней. Затем после удаления спирта полимер помещался в баллоны и сушился в вакууме, непрерывно поддерживаемом масляным насосом. Чтобы избежать окисления полимера во время очистки, все операции производились в закрытых сосудах в атмосфере азота, за исключением перенесения осажденного полимера в сосуды для сушки, что требовало небольшого промежутка времени. Чрезвычайно легкая окисляемость полимера кислородом заставила избегнуть и этого, и мы в настоящее время целиком проводим все операции в закрытых сосудах. Азот употреблялся технический, предварительно пропущенный через печь с нагретыми докрасна медными стружками и выдержанный в газометре над щелочным раствором пирогаллола.

Перед каждым опытом азот проверялся на отсутствие кислорода. Чтобы избежать окисления при частом открывании колбочек для набора проб, количество полимера в последних бралось достаточным только для одной операции. Впоследствии, как выше

указывалось, мы раствор полимера перед последним осаждением перекачивали сифоном непосредственно в колбочки для сушки и в них производили последнее осаждение. Таким образом, во время всех операций ни полимер, ни раствор его не соприкасались совершенно с воздухом.

Все применявшиеся при очистке жидкости предварительно кипятились и охлаждались в атмосфере азота. Очищенные описанным способом полимеры подвергались элементарному анализу. В пределах погрешности анализа мы получали продукты, совершенно свободные от натрия.

Определение теплоты горения дивинила

Полученный в заводских условиях дивинил бромировался. Тетрабромид тщательно перекристаллизовывался из спирта до достижения температуры плавления 116—118°. Из полученного таким образом тетрабромида дивинил регенерировался зерненым цинком в спирто-водном растворе (10—15% воды);[1] при этом во избежание местных перегревов и для лучшей теплоотдачи в колбу с тетрабромидом и цинком сразу приливался избыток водного спирта.[2] Полученный дивинил разгонялся над металлическим натрием с шестишариковым дефлегматором с муфтой, охлаждаемой до —7°. В этих условиях дивинил кипел при —4.3° при 760 мм. Во избежание окисления разгонка велась в изолированной от воздуха системе, причем пары дивинила продувались через систему промывных склянок, наполненных щелочным раствором пирогаллола и через сушила с $CaCl_2$. Анализ дивинила производился пропусканием газа в трубку печи для элементарного анализа. Навеска дивинила высчитана по объему сожженного дивинила.[3]

---

[1] Thiele, A., **308**, 339 (*1899*).

[2] При таком способе реакция никогда не идет бурно. Этот простой способ имеет все преимущества перед способом, предлагаемым Е. А. Шиловым, так как не требует введения в реакцию продуктов, пары которых все-таки должны загрязнить дивинил. [См.:] Ж. Синт. каучук, **2**, 5 (*1932*).

[3] Грамм-молекулярный объем считался 21.8 л.

Анализ сожиганием окисью меди

Навеска I: 0.2239 г; 0.7284 г CO_2; 0.2262 г H_2O
Навеска II: 0.2172 г; 0.7066 г CO_2; 0.2185 г H_2O
Найдено I: 88.74% C; 11.26% H
Найдено II: 88.74% C; 11.26% H
C_4H_6. Вычислено: 88.88% C; 11.11% H

Определение навески дивинила, взятой в калориметрический опыт, вначале производилось нами по точно измеренному объему бомбы с учетом температуры и давления. Впоследствии этот способ нами был оставлен как слишком неудобный и недостаточно точный. Все приведенные ниже определения делались следующим образом. Навеска дивинила бралась в тонкостенную ампулу. Ампула помещалась в бомбу и в последнюю нагнетался кислород. При давлении в 14—16 атм. ампула лопалась. Навеска дивинила бралась с таким расчетом, чтобы по испарении ее объем газа не превышал объема бомбы. Количество кислорода вводилось с расчетом создания в бомбе взрывной концентрации дивинила (около 5%). Если ампула не разрывалась по достижении указанного давления, ее можно было разбить встряхиванием бомбы. Во многих случаях при этом происходил взрыв и полное сгорание смеси дивинила с кислородом. Это обстоятельство заставило нас усумниться в правильности результатов сожжения дивинила. Можно было ожидать, что дивинил под давлением кислорода частично окисляется. Далее, так как мы для теплоты горения дивинила получали довольно сходящиеся данные при навесках дивинила, колеблющихся от 0.3 до 0.6 г, то нужно полагать, что если имело место окисление, то в течение промежутка времени между наполнением кислорода и сожжением дивинила окислялся один и тот же процент дивинила. Вышесказанное поставило перед нами задачу определения потери тепла при окислении дивинила. Эта задача была решена следующим, хотя и неточным, но вполне приемлемым для принципиального разрешения вопроса способом.

Бомба помещалась в калориметр и к ней присоединялась трубка, подающая кислород. После установления хода температуры в бомбу пускался кислород до давления 26 атм. При этом темпе-

ратура в калориметре несколько повышалась. Затем производился следующий опыт. В бомбу загружалась ампула с дивинилом и опять пускался кислород до 26 атм. При этом ампула разрывалась и температура росла на некоторую величину. В результате выяснилось, что если и имеет место окисление, то во всяком случае настолько незначительное, что им можно пренебречь.

1) Нагнетание в пустую бомбу кислорода

	I опыт	II опыт
Водяное число	397	397
Вес воды (в г)	2145	2145
Давление	26 атм.	26 атм.
Повышение температуры . . .	0.083°	0.083°

2) Нагнетание кислорода в бомбу с ампулой

Водяное число	397
Вес воды	2145
Давление	26 атм.
Вес дивинила (в г)	0.4575 г
Повышение температуры	0.073°

При испарении 0.4575 г дивинила берут 41.18 кал. (см. стр. 496), что составляет понижение температуры системы на 0.016°. Прибавляя полученную цифру к 0.073°, получаем 0.089°. Таким образом, разница между первым и вторым опытами настолько мала (0.006°), что говорить о значительном эффекте окисления не приходится. При водяном значении всей системы 2542 это составляет всего 15 кал.

Кроме того, необходимо было проверить следующее обстоятельство. В наших условиях в бомбе мы имеем систему так называемого ложного равновесия (жидкий дивинил, его пар и кислород). Можно было бы ожидать, что при раздавливании ампулы часть дивинила за короткий промежуток времени не успевает испариться и тогда нельзя быть уверенным в правильности полученных данных для теплоты горения газообразного дивинила. Выше было указано, что навеска дивинила всегда бралась с таким расчетом, чтобы после ее испарения в бомбе не создавались условия насыщенности пара. Таким образом, при разбивании ампулы в бомбе без давления можно было быть уверенным в полном испарении навески. После этого можно было нагнетать кислород до нужного

давления. Проведенные таким образом опыты дали для теплоты горения газообразного дивинила те же значения. Это показывает, что во всех случаях мы имели дивинил в газообразном состоянии.

Сожжение дивинила в случае разбитой давлением ампулы

	I опыт	II опыт	III опыт	IV опыт	V опыт
Водяное число прибора . .	379	379	379	379	379
Вес воды (в г)	2053	2053	2053	2053	2053
Вес железной проволочки (в г)	0.0077	0.0077	0.0073	0.0073	0.0077
Навеска дивинила (в г) . .	0.2756	0.3000	0.5241	0.5410	0.5634
Давление кислорода . . .	15 атм.	15 атм.	19 атм.	20 атм.	—
Повышение температуры . .	1.281°	1.393°	2.426°	2.506°	2.625°
Теплота горения 1 г газообразного дивинила (в кал.) . .	11257 при 25°	11246 при 25°	11233 при 25°	11242 при 25°	11304

Среднее значение теплоты горения . . . . 11256 кал./г.

Сожжение дивинила в случае заранее разбитой ампулы

	I опыт	II опыт	III опыт	IV опыт
Водяное число прибора . .	379	379	379	379
Вес воды (в г)	2053	2053	2053	2053
Вес железной проволочки (в г)	0.0073	0.0073	0.0080	0.0080
Навеска дивинила (в г) . .	0.3063	0.4981	0.4630	0.4669
Повышение температуры . .	1.417°	2.318°	2.143°	2.162°
Теплота горения 1 г дивинила	11249	11292	11228	11235

Среднее значение теплоты горения . . . . 11251 кал./г

Полученное среднее значение может вызвать все-таки сомнение в его правильности ввиду того, что в таблицах Ландольта для газообразного дивинила приведено 11 410 кал./г[1] и, кроме того, для жидкого изопрена 11 172 кал./г.[2]

При введении поправки на теплоту испарения изопрена (94 кал. на 1 г) имеем 11 266 кал./г. Полученное нами для дивинила значение почти совпадает с последним. Однако нам кажется возможным отстаивать полученное нами число из следующих соображений. Если произвести подсчет теплот горения дивинила и изопрена по Фаянсу, то получается следующее:[3]

	Теплота горения по Ландольту (в ккал.)	Теплота горения по нашим данным (в ккал.)	Теплота горения, подсчитанная по Фаянсу (в ккал.)
Дивинил . . .	616.7	608.2	609.8
Изопрен . . .	766.8	—	767.6

Из приведенных данных видно совпадение подсчитанных теплот горения для обоих углеводородов с экспериментально полученными, кроме 616.7 ккал. [[2]]. Если такого рода подсчет может быть применен для углеводорода с сопряженной связью, каким является изопрен, то, повидимому, он применим и к дивинилу.[4]

Единственно, что может быть выставлено против этого соображения, это то, что число 767.6 подсчитано для углеводорода нормального строения, каким является пиперилен [[3]]. Но, однако, в ряду жирных углеводородов мы имеем факты, указывающие на то, что изостроение в случае перемещения положения метильной

[1] Landolt — Börnstein, **2** (*1931*).

[2] Там же.

[3] При подсчете были приняты: для связи (C—C) 71 ккал., для связи (C=C) 125 ккал., для связи (C—H) 92 ккал. Для горения грамм-атома C в CO_2 нами принято $150 + 94.4 = 244.4$ ккал., для 1 грамм-атома воздуха теплота горения равна $\frac{100 + 68.4}{2} = 84.2$ ккал.

[4] Больше оснований было бы ожидать для дивинила более пониженное значение против теоретически подсчитанного, ибо известно, что сопряженные системы типа C=C—C=O обладают меньшим запасом энергии (10 ккал. на 1 мол.), чем $C{=}C{-}(CH_2)_x{-}C{=}C$. См. W. A. Roth, Z. Elektrochem., **16**, 655 (*1910*); **17**, 791 (*1911*).

группы не оказывает заметного влияния на теплоту горения. Таким примером может служить гептан и его шесть изомеров. По данным Караша,[1] теплота горения гептана равна 11 461 кал., а теплота горения его шести изомеров — 11 451 кал.

Дополнительно были произведены определения теплот горения жидкого и газообразного дивинила в микробомбе. Полученные данные приведены ниже.

Сожжение дивинила в микробомбе

	Дивинил — газ	Дивинил жидкий
Водяное число прибора	78.5	78.5
Вес воды (в г)	441.2	441.2
Вес железной проволочки (в г)	0.0146	0.0098
Навеска дивинила (в г)	0.06093	0.06594
Повышение температуры	1.366°	1.446°
Теплота горения 1 г дивинила	11267 кал.	11158 кал.

При сожжении навеска углеводорода помещалась в шарообразную стеклянную ампулу. Зажигание производилось при помощи железной спиральки, которая во время горения проплавляла в ампуле широкое отверстие (размером почти в диаметр ампулы). В первом опыте ампула вскрылась во время наполнения кислородом.

Если ввести поправку на теплоту испарения дивинила (см. стр. 496), во втором опыте получается 11 158 + 100 = 11 258 кал., т. е. число, близкое к первому и к вышеприведенным [4].

Определение теплоты горения димера дивинила

Димер дивинила является веществом настолько летучим, что взять точную его навеску для калориметрического определения в открытой чашечке невозможно. Известно, что для летучих соединений всегда получаются пониженные результаты вследствие того, что при большом разбавлении кислородом испарившаяся

[1] Tabl. Bur. Stand. J. Res., **2**, 359 (*1929*).

в бомбе часть вещества не сгорает полностью.[1] Принимая указанное во внимание, мы производили сжигание в платиновой чашечке с коллодиевой пленкой по методу, рекомендованному Лугининым.[2] Приготовленная с коллодиевой пленкой чашечка сушилась в термостате при 60° и наполнялась димером. В отверстие колпачка вставлялся прокаленный асбестовый фитилек, после чего колпачок туго завязывался платиновой проволочкой. Впоследствии мы убедились, что нет особой надобности в асбестовом фитильке, ибо навеска всегда загорается от падающих горячих кусочков железной проволочки.

Димер, полученный термополимеризацией чистого дивинила при 125°, был три раза разогнан над натрием. Т. кип. димера 65—66° при 100 мм.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска I: 0.2041 г; 0.6621 г CO_2; 0.2058 г H_2O
Навеска II: 0.2823 г; 0.9189 г CO_2; 0.2825 г H_2O
Навеска III: 0.3120 г; 1.0119 г CO_2; 0.3124 г H_2O
Найдено I: 88.47% C; 11.28% H
Найдено II: 88.47% C; 11.19% H
Найдено III: 88.45% C; 11.11% H
C_8H_{12}. Вычислено: 88.88% C; 11.11% H

Сожжение димера дивинила в бомбе[3]

	I опыт	II опыт	III опыт	IV опыт
Водяное число прибора	360	360	379	379
Вес воды (в г)	2183	2183	2053	2053
Теплота горения 1 г коллодия .	2387	2387	2491	2491
Навеска коллодия (в г)	0.1449	0.2397	0.1448	0.1417
Вес железной проволочки (в г) .	0.0068	0.0068	0.0081	0.0081
Навеска димера дивинила (в г) .	0.4831	0.5937	0.5176	0.6488
Повышение температуры	2.219°	2.777°	2.479°	3.071°
Теплота горения 1 г димера . .	10946 при 22°	10910 при 22°	10923 при 20°	10947 при 18°

Среднее значение теплоты горения . . . . 10932 кал./г

[1] W. A. Roth u. H. Wallasch, A., **407**, 134 (*1915*).

[2] Лугинин. Описание различных методов определения теплот горения. М., 1899.

[3] Опыты I и II проведены в другой бомбе и с другим коллодием.

Определение теплоты горения термополимеров

Для получения термополимера трубки с чистым регенерированным из тетрабромида дивинилом с азотом нагревались в термостате при 160° в приборах для высокого давления. За указанный срок полимеризация проходила нацело. В результате получалось около 3% полимера нерастворимого, около 3% полимера растворимого и остальное — димер. Содержимое трубок переносилось в бензол (полимер при этом измельчался) и взбалтывалось двое суток с целью извлечения из нерастворимого полимера его растворимой формы, частично заключавшейся в нем.

Раствор полимера в смеси с бензолом и димером сливался от нерастворимой части и из него отгонялся бензол и димер. Оставшийся после отгонки полимер трижды осаждался из бензольного раствора спиртом с целью освобождения его от димера. Для лучшего удаления димера осаждение велось в вакууме. Этот прием может быть рекомендован при работе с текучими полимерами, каковым является данный полимер. При этом полимер сильно вспучивался до пузырей, тонкие пленки которых легко отмывались спиртом от димера. После осаждения получился очень липкий полимер с незначительным желтоватым оттенком, очень чувствительный к окислению.

Нерастворимая форма для удаления остатков димера и растворимой формы экстрагировалась в приборе Сокслета 24 часа бензолом, а затем для удаления бензола — спиртом. Полученная таким образом нерастворимая форма термополимера имела совершенно белый цвет.

Растворимая форма

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска I: 0.1627 г; 0.5325 г CO_2; 0.1665 г H_2O
Навеска II: 0.1603 г; 0.5218 г CO_2; 0.1659 г H_2O
Найдено I: 88.70% C; 11.44% H
Найдено II: 88.76% C; 11.50% H
$(C_4H_6)_x$. Вычислено: 88.88% C; 11.11% H

Сожжение в бомбе

	I опыт	II опыт
Водяное число прибора	379	379
Вес воды (в г)	2053	2053
Вес железной проволочки (в г)	0.0102	0.0093
Навеска полимера (в г)	0.3816	0.4453
Повышение температуры	1.692°	1.964°
Теплота горения 1 г полимера	10736 при 19°	10728 при 18°

Среднее значение теплоты горения . . . . 10732 кал./г

Нерастворимая форма

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска I: 0.1094 г; 0.3526 г CO_2; 0.1080 г H_2O
Навеска II: 0.1421 г; 0.4635 г CO_2; 0.1465 г H_2O
Найдено I: 88.54% C; 10.82% H
Найдено II: 88.90% C; 11.54% H
$(C_4H_6)_x$. Вычислено: 88.88% C; 11.11% H

Сожжение в бомбе

	I опыт	II опыт
Водяное число прибора	379	379
Вес воды (в г)	2053	2053
Вес железной проволочки (в г)	0.0092	0.0095
Навеска полимера (в г)	0.4701	0.4620
Повышение температуры	2.056°	2.007°
Теплота горения 1 г полимера	10602 при 18°	10598 при 19°

Среднее значение теплоты горения . . . . 10600 кал./г

Определение теплоты горения автополимера

Полученный регенерацией из тетрабромида дивинил после разгонки над натрием был запаян в трубочки с азотом и оставался при комнатной температуре на свету. Через несколько месяцев в трубке уже были видны кусочки полимера, плавающие в виде хлопьев. Примерно через полгода весь дивинил заполимеризовался, заполнив всю свободную часть трубки. По вскрытии последней полимер сильно разрыхляется, увеличиваясь в объеме. Полученный

таким образом полимер имеет мелкозернистый, как бы кристаллический вид и легко рассыпается на мелкие крошки. Из всех изученных полимеров он окисляется наиболее интенсивно и при окислении принимает яркожелтую окраску. Было обследовано отношение полученного автополимера к нижеперечисленным растворителям, при помощи которых производилось экстрагирование его растворимой части.

	Количество экстрагированной части полимера (в %)
Бензол	9.5
Димер	0
Хлороформ	24
Четыреххлористый углерод	15.4

Так как при вскрытии трубок полимер имел запах димера и дивинила, то мы подвергли его отсасыванию масляным насосом до постоянного веса.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска I: 0.1375 г; 0.4495 г CO_2; 0.1371 г H_2O
Навеска II: 0.1242 г; 0.4030 г CO_2; 0.1230 г H_2O
Найдено I: 89.09% C; 11.15% H
Найдено II: 88.50% C; 11.10% H
$(C_4H_6)_x$. Вычислено: 88.88% C; 11.11% H

Сожжение в микробомбе

	I опыт	II опыт	III опыт	IV опыт	V опыт	VI опыт
Водяное число прибора	78.5	78.5	78.5	78.5	78.5	78.5
Вес воды (в г) . .	441.2	441.2	441.2	441.2	441.2	441.2
Вес железной проволочки (в г) .	0.0068	0.0068	0.0068	0.0068	0.0068	0.0068
Навеска полимера (в г) . . .	0.08802	0.09125	0.05349	0.07684	0.07383	0.07467
Повышение температуры	1.8557°	1.9194°	1.1334°	1.6227°	1.5575°	1.5782°
Теплота горения 1 г полимера . .	10833	10812	10809	10833	10815	10838
	при 25°	при 25°	—	—	—	—

Среднее значение теплоты горения . . . . 10823 кал./г

Кроме указанного, мы имели полимер другого происхождения, который по анализу давал недостаток в 2.5% (повидимому, за счет кислорода) и был белого цвета. Этот образец полимера получен был из дивинила, долго соприкасавшегося с воздухом. При автополимеризации независимо от степени окисленности дивинила всегда получается полимер белого цвета, в то время как при окислении уже готового полимера, приблизительно до такого же содержания кислорода, последний сильно желтеет.

Для второго образца были также произведены калориметрические определения, которые дали, конечно, пониженные результаты по сравнению с первым автополимером. Однако если в вести поправку в полученные числа на кислород, то получаются довольно сходящиеся результаты.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска I: 0.1517 г; 0.4812 г CO_2; 0.1478 г H_2O
Навеска II: 0.1280 г; 0.4066 г CO_2; 0.1251 г H_2O
Навеска III: 0.1309 г; 0.4148 г CO_2; 0.1278 г H_2O
Найдено I: 86.51% C; 10.90% H
Найдено II: 86.63% C; 10.93% H
Найдено III: 86.42% C; 11.44% H
$(C_4H_6)_x$. Вычислено: 88.88% C; 11.11% H

Сожжение в микробомбе

	I опыт	II опыт	III опыт
Водяное число прибора	78.5	78.5	78.5
Вес воды (в г)	441.2	441.2	441.2
Вес железной проволочки (в г)	0.0039	0.0068	0.0068
Навеска полимера (в г)	0.04883	0.07783	0.07984
Повышение температуры	1.0019°	1.6047°	1.6434°
Теплота горения 1 г полимера	10536	10575	10561

Среднее значение теплоты горения . . . . 10557 кал./г

При введении поправки на кислород 2.5% получается 10 827 кал./г — число, вполне совпадающее с первым.

Определение теплоты горения натриевого полимера, полученного в лаборатории

Дивинил, полученный регенерацией из тетрабромида, полимеризовался с кусочками натрия (около 0.5% от веса взятого дивинила) в стеклянной трубке с азотом при 20°. В случаях, если полимеризация шла при взбалтывании, процесс проходил в 2—4 дня и получался обыкновенно вполне растворимый полимер. Если же полимеризацию вести в спокойном состоянии в вертикально поставленной трубке с высотой слоя дивинила над натрием около 20 см, то вскоре после покрытия натрия слоем полимера процесс замедляется и проходит в 15—20 дней, в результате получается в верхней части трубки нерастворимый полимер.

Мы имели полимер, полученный как при взбалтывании, так и при полимеризации в спокойном состоянии. Оказалось, что растворимый полимер в обоих случаях имел одинаковые теплоты горения.

Очистка полимеров производилась по способу, указанному выше (см. стр. 481).

Растворимая форма

Первая порция

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска I: 0.1770 г; 0.5744 г CO_2; 0.1820 г H_2O
Навеска II: 0.1924 г; 0.6235 г CO_2; 0.1924 г H_2O
Найдено I: 88.50% C; 11.48% H
Найдено II: 88.38% C; 11.22% H

Вторая порция

Навеска: 0.1478 г; 0.4816 г CO_2; 0.1483 г H_2O
Найдено: 88.86% C; 11.27% H
$(C_4H_6)_x$. Вычислено: 88.88% C; 11.11% H

Сожжение в бомбе

	I опыт	II опыт	III опыт	IV опыт
Водяное число прибора . . .	379	379	379	379
Вес воды (в г)	2053	2053	2053	2053
Вес железной проволочки (в г)	0.0075	0.0075	0.0102	0.0086
Навеска полимера (в г)	0.4490	0.4642	0.4195	0.4382
Повышение температуры . . .	2.226°	2.071°	1.869°	1.956°
Теплота горения 1 г полимера	10825	10825	10828	10822
	при 18.5°	19.5°	19°	19°

Среднее значение теплоты горения . . . . 10825 кал./г

Образцы нерастворимой формы были испорчены во время работы, и определения для них не производились.

Определение теплоты горения заводского полимера

В заводских блоках, представляющих собой обычный растворимый полимер, образуется иногда некоторое количество нерастворимой формы (жесткой, почти не развальцовывающейся). Нами были произведены определения теплот горения обоих видов полимера, причем все образцы были взяты из различных блоков.

Растворимая форма

Были сделаны определения теплоты горения двух блоков средней пластичности и одного блока высокой пластичности. Первые два образца промывались на вальцах водой от натрия.

Первый образец. Осажден дважды из бензольного раствора ацетоном.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска: 0.1927 г; 0.6226 г CO_2; 0.1927 г H_2O
Найдено: 87.77% C; 11.14% H

Второй образец. Осажден спиртом из бензольного раствора.

Навеска: 0.1484 г; 0.4808 г CO_2; 0.1462 г H_2O
Найдено: 88.36% C; 11.02% H
$(C_4H_6)_x$. Вычислено: 88.88% C; 11.11% H

Сожжение в бомбе

	1-й образец		2-й образец
Водяное число прибора	361	361	379
Вес воды (в г)	2183	2183	2053
Вес железной проволочки (в г)	0.0064	0.0066	0.0096
Навеска полимера (в г)	0.6601	0.4756	0.4135
Повышение температуры	2.819°	2.034°	1.853°
Теплота горения 1 г полимера	10835	10836	10835
	при 23°	23°	23°
Среднее значение теплоты горения		10835 кал./г	

Третий образец. Этот образец был взят из блока высокой пластичности. Для полной очистки полимера оказалось достаточным однократное осаждение из бензольного раствора спиртом.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска I: 0.1531 г; 0.4973 г CO_2; 0.1511 г H_2O
Навеска II: 0.1409 г; 0.4586 г CO_2; 0.1435 г H_2O
Навеска III: 0.1191 г; 0.3876 г CO_2; 0.1197 г H_2O
Найдено I: 88.60% C; 11.04% H
Найдено II: 88.77% C; 11.39% H
Найдено III: 88.76% C; 11.25% H
$(C_4H_6)_x$. Вычислено: 88.88% C; 11.11% H

Сожжение в микробомбе

	I опыт	II опыт	III опыт
Водяное число прибора	78.5	78.5	78.5
Вес воды (в г)	441.2	441.2	441.2
Вес железной проволочки (в г)	0.0068	0.0068	0.0068
Навеска полимера (в г)	0.10179	0.08062	0.11557
Повышение температуры	2.1455°	1.7061°	2.4399°
Теплота горения 1 г полимера	10847	10862	10878
Среднее значение теплоты горения		10862 кал./г	

Нерастворимая форма

Для определения была взята проба из заводского блока из зоны, находившейся вблизи натрия, окруженного небольшим слоем растворимого полимера. После измельчения полимер был помещен в бензол на сутки. Затем он был перенесен в прибор Сокслета и

экстрагировался бензолом для выделения из него более растворимой части в течение 48 часов в атмосфере азота.

После продолжительной промывки спиртом полимер сушился в вакууме.

Анализ сожиганием с окисью меди

Навеска I: 0.1863 г; 0.6080 г CO_2; 0.1893 г H_2O
Навеска II: 0.1864 г; 0.6078 г CO_2; 0.1874 г H_2O
Найдено I: 88.94% C; 11.34% H
Найдено II: 88.89% C; 11.08% H
$(C_4H_6)_x$. Вычислено: 88.88% C; 11.11% H

Сожжение в микробомбе

	I опыт	II опыт	III опыт
Водяное число прибора	78.5	78.5	78.5
Вес воды (в г)	441.2	441.2	441.2
Вес железной проволочки (в г)	0.0050	0.0048	0.0052
Навеска полимера (в г)	0.0419	0.0559	0.0455
Повышение температуры	0.880°	1.168°	0.961°
Теплота горения 1 г полимера	10727	10719	10790
	при 23°	25°	—

Среднее значение теплоты горения . . . . 10745 кал./г

Навеска в этих опытах бралась с точностью до четвертого знака. При погрешности во взвешивании на 0.0001 (около 0.2%) могут быть колебания около 21 кал.

Тепловой баланс процесса полимеризации дивинила

Для подсчета теплового баланса процесса полимеризации дивинила в жидкой фазе необходимо в приведенную выше цифру для теплоты горения дивинила в газообразном состоянии ввести поправку на теплоту его испарения. Последняя непосредственно нами не измерялась, а подсчитана по уравнению Клаузиуса—Клапейрона из кривой упругости пара чистого дивинила,[1] причем получено число 100 кал./г.

[1] К. П. Мищенко и А. И. Гуляева, Тр. Опытн. зав. лит. „Б“, **1**, 105 (*1933*).

Следовательно, для дивинила в жидком состоянии имеем

11 254 — 100 = 11 154 кал.

Отсюда тепловой эффект полимеризации дивинила натрием в полимер средней пластичности:

11 154 — 10 830 = 324 кал.

Соответственно для других продуктов полимеризации имеем:

Для димера	11154 — 10932 = 222 кал./г
Для натриевого полимера нерастворимой формы	11154 — 10745 = 409 кал./г
Для мягкого натриевого полимера	11154 — 10862 = 292 кал./г
Для термополимера растворимой формы . . .	11154 — 10732 = 422 кал./г
Для термополимера нерастворимой формы . .	11154 — 10600 = 554 кал./г
Для автополимера	11154 — 10823 = 331 кал./г

ВЫВОДЫ

Определены теплоты горения дивинила, димера дивинила, растворимой и нерастворимой форм термополимера, растворимой и нерастворимой форм натрийполимера, губчатого автополимера и на основании полученных данных подсчитаны тепловые эффекты по полимеризации для каждой формы.

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ [1]

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА ФЛОРИДИНОМ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(Совместно с *Ю. А. Боргманом*) [2]

С. В. Лебедев[1] в ряде работ по полимеризации изобутилена активированным флоридином показал, что полимеризация изобутилена в присутствии флоридина возможна в широких температурных пределах, а именно: от —80 до +200°. Этими же исследованиями было установлено, что активированный флоридин вызывает деполимеризацию полимерных форм изобутилена: при 130° она идет с заметной скоростью, а при 200° деполимеризация триизобутилена идет до конца.[2]

На основании этих данных был сделан вывод, что процесс полимеризации изобутилена в присутствии флоридина есть процесс обратимый, причем скорость деполимеризации возрастает с повышением температуры, и выше 200° мы имеем, по всей вероятности, условия, благоприятные для протекания этого процесса, тогда как при более низких температурах мы имеем наличие обоих процессов (и полимеризации и деполимеризации), протекающих одновременно с различной скоростью.

---

[1] Совместно с Г. Г. Коблянским. [См.:] ЖРХО, **61,** 2175 (*1929*); **62,** 1051 (*1930*).

[2] ЖРХО, **62,** 1055 (*1930*); совместно с И. А. Лившиц. ЖОХ, **4,** 13 (*1934*).

Предварительные опыты по полимеризации изобутилена при пониженной температуре (—80°) показали, что при этом удается получить полимерные формы со средним молекулярным весом, значительно превосходящим таковой же для полимеров, полученных при комнатной температуре.

Отсюда можно сделать вывод, что при низких температурах мы имеем очень малую скорость процесса деполимеризации при вполне достаточной скорости обратного процесса. Комнатная же температура (+15°), вероятно, является тем температурным оптимумом, при котором оба процесса идут достаточно быстро, давая наибольшие выхода полимерных форм невысокого молекулярного веса и, в особенности, тримера.

Темой настоящей работы являлись выяснение условий, благоприятных для получения наиболее вязких, а следовательно, и наиболее высокомолекулярных форм полимеров изобутилена при полимеризации его активированным флоридином, и исследование получаемых продуктов (определение их вязкости и среднего частичного веса).

Работа велась в двух направлениях. Исследовалось влияние на выход и качество (полимерность) получаемых продуктов: 1) температуры прокаливания флоридина и потери им при этом некоторого, вполне определенного в каждом отдельном случае количества влаги и 2) температуры, при которой велась полимеризация изобутилена. Установлено, что при прокаливании флоридина активация его обусловлена потерей при этом определенного процента воды, а не действием температуры. Флоридин был подвергнут: 1) высушиванию без нагревания и 2) нагреванию в запаянной ампуле до 300° (без потери воды). В первом случае флоридин удалось активировать, во втором — он оказался совершенно не активным (см. экспериментальную часть настоящей работы). В процессе работы было обнаружено, что с потерей флоридином его активности, т. е. с уменьшением скорости полимеризации, качество собираемых в приемник продуктов изменяется: они становятся все более вязкими. Это навело на мысль применить при опытах флоридин с уменьшенной активностью, для чего его следовало прокаливать при усло-

виях, отличающихся от принятых С. В. Лебедевым и Г. Г. Коблянским в упомянутой выше работе.

Проведенные систематические опыты подтвердили эту догадку, и были выработаны стандартные условия приготовления такого флоридина. С. В. Лебедевым[1] показано, что образование высших полимерных форм есть следствие полимеризации образующихся первоначально низших форм. На этом основании можно заключить, что пропускание мономера через большой слой флоридина с малой скоростью, рассчитанное на возможно более полную полимеризацию этих форм, является также условием, благоприятным для получения высокомолекулярных продуктов.

При систематических опытах пропускания изобутилена через флоридин, активированный при определенных условиях, было установлено, что скорость прохождения вещества через слой катализатора, или, что то же, время соприкосновения его с последним, влияет на степень полимеризации, которая, как и следовало ожидать, тем полнее, чем медленнее скорость пропускания.

Возвращаясь еще раз к температурным условиям проведения опытов и подчеркивая значение сильного охлаждения как фактора, препятствующего деполимеризации и тем самым способствующего образованию высших полимерных форм, необходимо отметить, что в процессе работы мы наткнулись на очень любопытный факт существования предела полезного понижения температурных условий полимеризации, переходя который, мы вновь получаем менее вязкие формы с большим процентным содержанием легко отгоняемых ди- и тримера.

Существование такого оптимума может быть объяснено тем, что при снижении температуры ниже оптимальной процесс полимеризации является настолько замедленным, что он не идет дальше образования низкомолекулярных форм со средним частичным весом, не превышающим 500—600, т. е. соответствующим приблизительно 9—10-кратным полимерам (при —125°), тогда как при оптимальной температуре (—75°) получаются продукты полимериза-

[1] ЖРХО, **62**, 1062 (*1930*).

ции, средний молекулярный вес которых после отгонки низших форм доходит до 5000—6000.

При опытах со слабо активированным флоридином (потерявшим за счет воды около 7% своего веса) было установлено, что последний, вовсе не полимеризуя изобутилен при нормальных условиях, дает небольшое количество низкомолекулярного продукта при вышеупомянутом температурном оптимуме. Причина этого явления, по всей вероятности, заключается в том, что деполимеризующая способность такого флоридина достаточно велика при +20°, чтобы разрушить in statu nascendi образующиеся полимеры, т. е. его деполимеризующая способность преобладает над полимеризующей, в то время как при —75° дело обстоит как раз наоборот.

При всех опытах полимеризации наблюдался тепловой эффект, выражавшийся в повышении температуры при начале процесса на 20—30° и оказывавший влияние на качество получаемого продукта; наблюдалось также явление „отдыха" флоридина, т. е. частичное и кратковременное восстановление его активности после того, как по прекращении выделения полимеров он оставался в покое на 12—15 часов. Значительное выделение тепла при начале полимеризации по всей вероятности объясняется тем огромным давлением и, следовательно, сжатием, которое испытывают частицы мономера при адсорбции их зернами флоридина. Температура внутри этих зерен по условиям опыта не может быть измерена, но можно предполагать, что она значительно выше той, которую удавалось наблюдать при помощи термоэлемента, погруженного в массу флоридина. Во всяком случае, при всех опытах полимеризации первые порции продукта, получавшиеся во время теплового эффекта, имели значительно пониженные вязкость и молекулярный вес, так как повышение температуры реакции усиливало диссоциацию.[1] Что же касается явления „отдыха" флоридина, то дать ему исчерпывающее объяснение пока не представляется возможным,

[1] Некоторая же разность температур охлаждающей среды и среды реакции, выражающаяся в том, что последняя остается выше первой на несколько градусов в течение всего опыта, обусловливается теплотой полимеризации, теплотой образования высших форм, так как это есть процесс экзотермический.

хотя, вероятно, здесь играет роль опять-таки деполимеризация высокомолекулярных форм, начинающаяся при долгом соприкосновении их с флоридином внутри зерен последнего, освобождающая капилляры этих зерен от вязкой жидкости и тем самым, быть может, частично восстанавливающая их адсорбционную (а значит и полимеризационную) способность в отношении новых порций полимера. Экстрагирование полимеров, задержанных флоридином при помощи эфира, с дальнейшей отгонкой растворителя и исследованием остатка всегда показывало наличие более вязких продуктов, чем те, что получались в приемнике; экстрагирование производилось обычно непосредственно вслед за окончанием полимеризации.

Экспериментальная часть

Материалом для всех проведенных при настоящей работе опытов служил изобутилен, полученный дегидратацией изобутилового спирта, пропусканием последнего через прокаленную окись алюминия (Al_2O_3) при 360—370° по методу В. Н. Ипатьева. Полученный изобутилен подвергался разгонке с шестишариковым дефлегматором с внешним охлаждением. Для работы отбиралась фракция, перегонявшаяся при температуре от —7.0 до —5.5°.

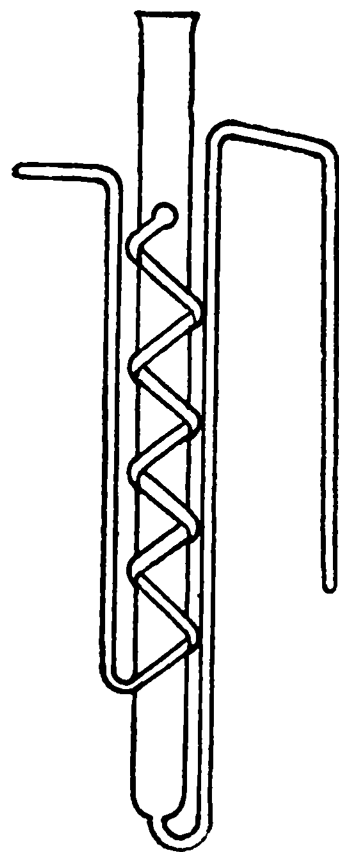


Рис. 1.

Флоридин, употреблявшийся при опытах, имел среднюю величину зерен около 1 мм. Перед прокаливанием он отсеивался на проволочном сите от порошка. Прокаливание производилось в стеклянной трубке, помещенной в небольшую электрическую печь. После прокаливания он тотчас же запаивался в ампулах порциями определенного веса.

Сосуд для полимеризации представлял собой стеклянную трубку 40 см длиной и 15 мм в диаметре со стеклянным змеевиком, имевшим 5—6 витков и впаянным в основную трубку несколько выше ее середины. К нижнему концу ее, имевшему форму воронки, была припаяна вывод-

ная трубка, изогнутая таким образом, что образовавшиеся полимеры подымались по ней давлением поступающего в сосуд газа и затем стекали в приемник (рис. 1).

Для опытов при температуре ниже —50° применялся упрощенный прибор, у которого змеевичок был заменен U-образно изогнутой трубкой, доходившей до дна сосуда Дьюара, в котором и происходило сжижение газа. В качестве приемника употреблялись колбы Вюрца емкостью от 25 до 50 $см^3$ с высоко припаянной отводной трубкой.

Газообразный изобутилен из газометра проходил через промывалку с крепким раствором едкой щелочи, 2 или 3 колонки с прокаленным $CaCl_2$ и реометр, после чего поступал в полимеризатор, описанный выше и опущенный в цилиндрический сосуд Дьюара с охлаждающей смесью, уровень которой был выше вводного отверстия змеевика. Изобутилен сгущался в последнем и в виде жидкости поступал сверху на флоридин, положенный на вате, помещавшейся в воронкообразной части трубки и препятствовавшей проникновению зерен катализатора в выводную трубку и далее в приемник для полимеров. Флоридин смачивался жидким мономером, полимеризовал его, и раствор полимеров в жидком мономере под давлением газа поступал в приемник, помещенный в термостат с холодной водой (+10°). Незаполимеризовавшийся изобутилен частично отгонялся и через отводную трубку и контрольную промывалку поступал в приемный газометр. Оба газометра были соединены трубкой с трехходовым краном и могли переключаться по мере израсходования газа в одном и наполнения другого прошедшим насквозь и отогнавшимся газом. Собиравшиеся в приемнике продукты подвергались отгонке непосредственно из приемников при 0.2—0.3 мм и температуре бани Вуда 180°. Отгонка производилась до постоянного веса, после чего приемник наполнялся азотом и запаивался.

Молекулярный вес и вязкость полимеров определялись в „криоскопическом“ бензоле (Кальбаума).

В процессе работы была выработана методика эксперимента, которая сводилась к следующему:

1) из всей системы до полимеризатора вытеснялся воздух, и она наполнялась изобутиленом;

2) полимеризатор с присоединенным к нему приемником также тщательно освобождались от воздуха и наполнялись чистым азотом во избежание окисления полимеров кислородом, что привело бы к изменению их вязкости;

3) навеска флоридина, наиболее удобная для каждого отдельного опыта, была установлена в 5.0 г прокаленного флоридина;

4) скорость пропускания газа была 5—6 л в час;

5) приемники для полимеров взвешивались до и после наполнения их, а также после отгонки низших форм;

6) отгонка производилась до постоянного веса и при следующих условиях:

а) 100°	при	760	мм	— отгонка	мономера
б) 60	„	120	„	— „	димера
в) 100	„	10	„	— „	тримера
г) 180	„	10	„	— „	тетрамера
д) 180	„	0.3	„	— „	пентамера и гексамера

вещество взвешивалось после каждого этапа разгонки;

7) по окончании опыта и взвешивании остаток растворялся в таком количестве бензола, чтобы получались возможно более точно 10%-е растворы вещества;

8) полимеризация доводилась до конца, т. е. до полной дезактивации флоридина.

Полимеризация с флоридином, активированным при различных условиях

Ввиду того, что при работе с флоридином, активированным при 300° в течение двух часов, были получены полимерные формы, не обладавшие особенно высоким частичным весом, с одной стороны, а с другой стороны, ввиду того, что наблюдалось увеличение вязкости получаемых продуктов с уменьшением активности флоридина (под конец полимеризации), было решено провести ряд опытов по полимеризации изобутилена с флоридином, активированным при различной температуре.

Таблица 1

Полимеризация изобутилена в присутствии флоридина, активированного при разных температурах

Температура прокаливания флоридина [в °C]	Средняя температура в сосуде Дьюара [в °C]	Выход полимеров (в г)		Летучая фракция (в г)	Процент отгона	Средний молекулярный вес	Время вытекания (в сек.)
		сырых	остаток				
150	—83	9.0	5.1	3.9	47.0	3200	207.4
200	—82	31.0	17.2	13.8	27.5	3500	214.6
300	—81	55.0	25.0	30.0	46.5	980	89.7
400	—80	43.0	9.0	34.0	79.0	490	77.8
450	—80	31.2	12.0	19.2	61.0	427	71.0
550	—83	22.7	11.7	11.0	48.5	418	69.8
800	—85	14.0	7.3	6.7	48.0	616	82.7

Флоридин (кавказский), применявшийся при этих опытах, был получен с завода „Химгаз". Он предварительно был обработан соляной кислотой, тщательно отмыт от хлора и воздушно-сухой прокаливался в течение двух часов при указанных в табл. 1 температурах.

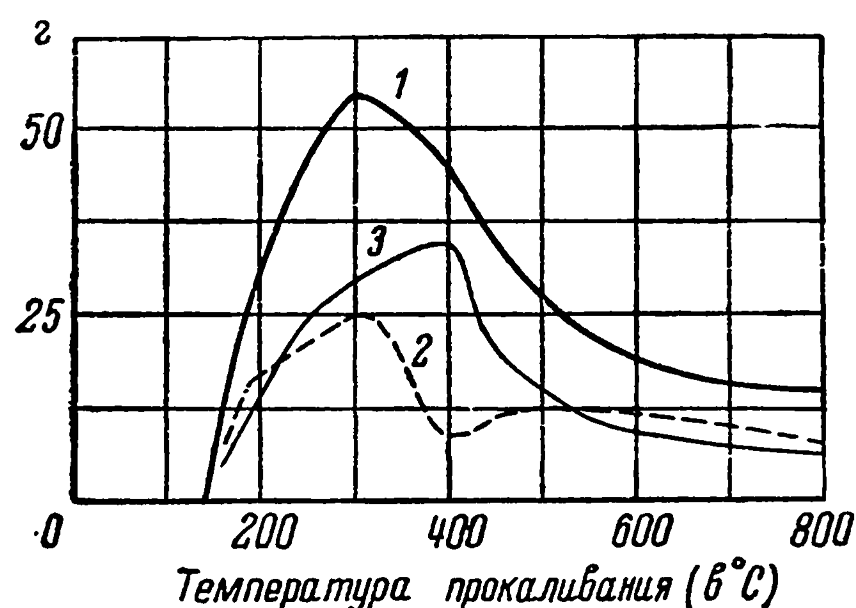


Рис. 2. Выход полимеров.

1 — сырых; *2* — легких фракций; *3* — остатка тяжелых фракций.

Сырые полимеры взвешивались тотчас же после окончания опыта, а летучие полимерные формы отгонялись при нагревании бани до 180° при давлении 1.0—1.5 мм до постоянного веса, который и указан в четвертой графе табл. 1. Молекулярный вес полимера определялся в бензоле. Вязкость определялась для 10%-х растворов полимеров изобутилена в бензоле в вискозиметре Оствальда. Определения вязкости проведены при 25°. Скорость истечения бензола — 56 сек.

Результаты этих опытов приведены в табл. 1 и на рис. 2 и 3.

Полимеризация изобутилена флоридином, активированным при 150° в течение двух часов

Был повторен опыт прокаливания флоридина в течение двух часов при 150°, причем полученный катализатор был разделен на две порции. С одной из них мы попытались провести полимери-

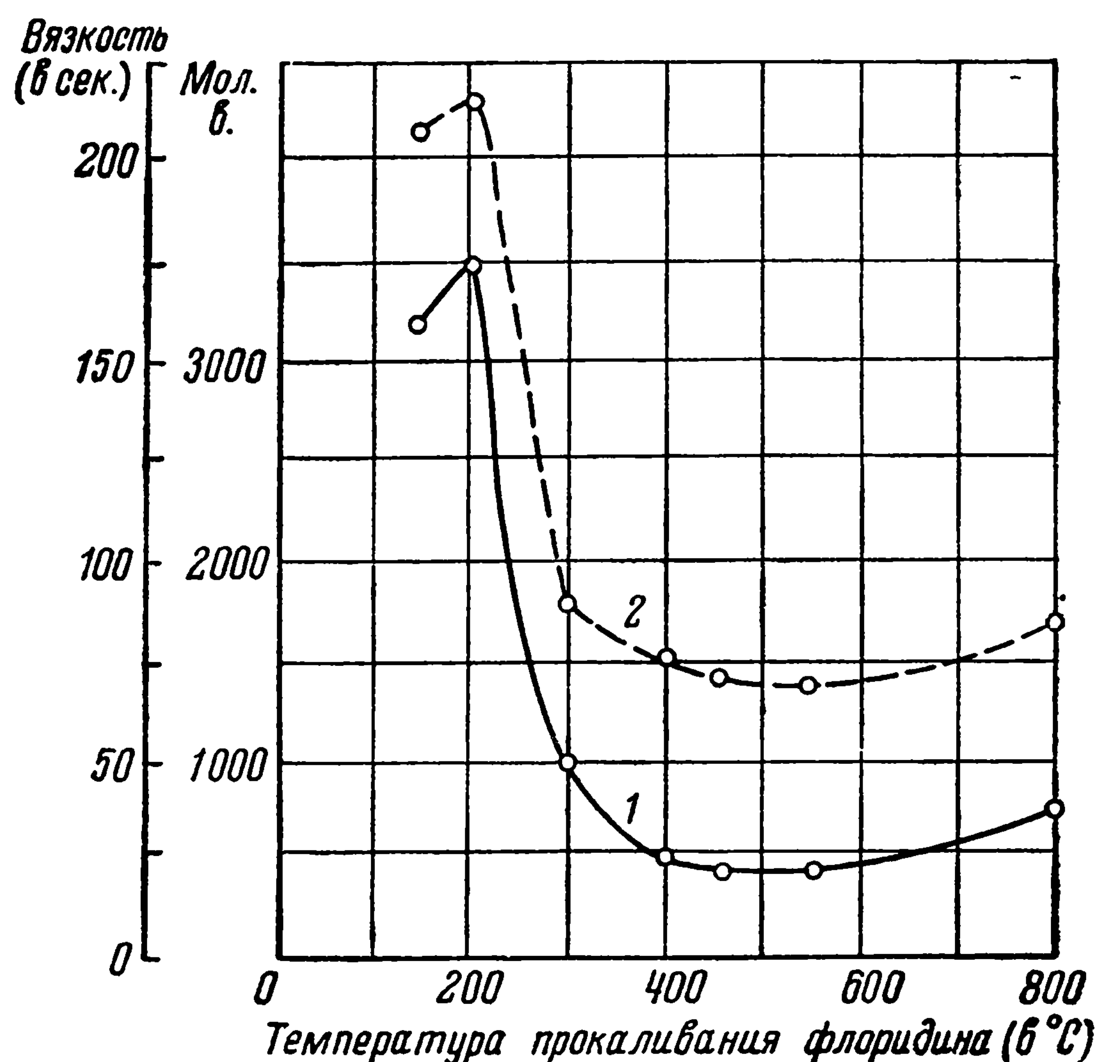


Рис. 3.
1 — молекулярный вес; *2* — вязкость.

зацию при комнатной температуре в приборе, описанном С. В. Лебедевым.[1]

Температура воды в термостате была +15°. Было пропущено около 12 л газообразного изобутилена, но никаких следов полимеризации не наблюдалось; флоридин не смачивался, газ целиком проходил в приемный газометр, и по прекращении опыта флоридин даже не имел запаха полимеров. Вторая часть флоридина была использована для полимеризации при —70°. Было получено небольшое количество (около 7 г) маловязких полимеров. Опыт был

[1] ЖРХО, **57**, 127 (*1925*).

повторен и дал те же результаты. На этот раз было пропущено в общей сложности около 20 л газа, из которых около 17 прошло в приемный газометр. Определение среднего молекулярного веса полимерных форм изобутилена, после того как из них удалены полимеры, отогнавшиеся при 100° и 12 мм: навеска вещества 0.4350 г, вес бензола 12.68, депрессия 0.420°. Молекулярный вес 405.

Флоридин в приборе после отгонки газообразного изобутилена оказался совершенно сухим, будучи, вероятно, отмыт от полимеров жидким мономером, так как опыт продолжался еще некоторое время после видимого прекращения полимеризации.

Вышеизложенное является наглядной иллюстрацией к нашему положению о том, что низкая температура препятствует деполимеризации и тем самым способствует сохранению высших полимерных форм. Отрицательный же результат нашего опыта при +15° можно объяснить тем, что при этих условиях диссоциация преобладает над обратным процессом.

Полимеризация изобутилена при различных температурах флоридином, прокаленным при 200° в течение двух часов

При изучении полимеризации изобутилена в присутствии флоридина при низких температурах нами неоднократно наблюдалось, что при температурах около —70—75° получались полимерные формы изобутилена с наибольшей вязкостью. Это обстоятельство навело нас на мысль о существовании оптимальной температуры для образования наиболее вязких полимеров изобутилена; ниже и выше этой температуры, по нашему предположению, образуются менее вязкие полимерные формы изобутилена.

Предварительные опыты при температурах ниже —75° подтвердили наше предположение. В качестве охлаждающей среды был взят этиловый спирт, доведенный жидким воздухом до температуры —100—105°. Меньшая вязкость полимеров изобутилена, полученных при этой температуре (при прочих равных условиях опыта), была совершенно очевидна.

Далее было решено итти в обратном направлении, т. е. в сторону повышения температуры реакции. Опыты были проведены последовательно при температурах —85, —65, —45 и —25° (в охлаждающей среде). Оказалось, что вязкость полимеров и их средний молекулярный вес постепенно убывают по мере возрастания температуры от —65 до —25°. При —65° же они несколько выше, чем при —85°. Следовательно, мы имеем оптимум температурных условий получения высших полимеров, лежащий где-то между —65 и —85° и, по всей вероятности, около —70 (в сосуде Дьюара) и —65° в полимеризаторе.

После этих предварительных экспериментов была выработана окончательная методика для процесса полимеризации и проведена серия систематических опытов при температурах от —25 до —125° с интервалами в 20°.

1. Для всех опытов брали 5 г флоридина.

2. Полимеры в каждом опыте собирались в приемник, охлаждаемый до 7—8°.

3. От полученных полимеров отгонялись летучие фракции в условиях, указанных при описании общей методики эксперимента.

4. Баллончик, из которого производилась отгонка (для больших порций с дефлегматором Соковнина с тремя шариками, для малых — из игольчатой колбы), взвешивался после каждого этапа отгонки.

5. Из остатков после отгонки низших фракций бралась в отдельную колбочку навеска приблизительно в 1 г и приготовлялся 10%-й раствор в бензоле для определения вязкости полимерных форм изобутилена.

6. Молекулярный вес полимеров изобутилена определялся в бензоле.

Результаты этих опытов приведены в табл. 2 и на рис. 4 и 5.

Из табл. 2 и рис. 4 и 5 мы видим, что температура процесса определяет выход полимеров, процент отгонки низших форм, вязкость продукта и, наконец, средний частичный вес его, а именно:

1) выход сырых полимеров, а также остатка, получающегося после отгонки низкомолекулярных форм, возрастает при пониже-

Таблица 2

Полимеризация изобутилена при различных температурах в присутствии флоридина, активированного при 200°

№ опыта	Температура сосуда Дьюара [в °С]	Выход полимеров (в г)			Процент отгона	Молекулярный вес	Вязкость (в сек.)
		сырых	остаток	отгон			
1	—10	2.0	1.0	1.0	50	760	82.5
2	—25	3.9	2.4	1.5	38	1470	98.7
3	—45	20.5	12.5	8.0	40	2120	121.0
4	—65	66.0	59.0	7.0	10.7	4500	178.0
5	—85	39.2	29.5	9.7	24.5	3700	172.5
6	—105	12.1	8.05	4.0	33.4	1870	127.0
7	—125	2.65	1.24	1.4	53.0	880	88.5

нии температуры от —25 до —65°, а затем снова падает и при —125° очень мал;

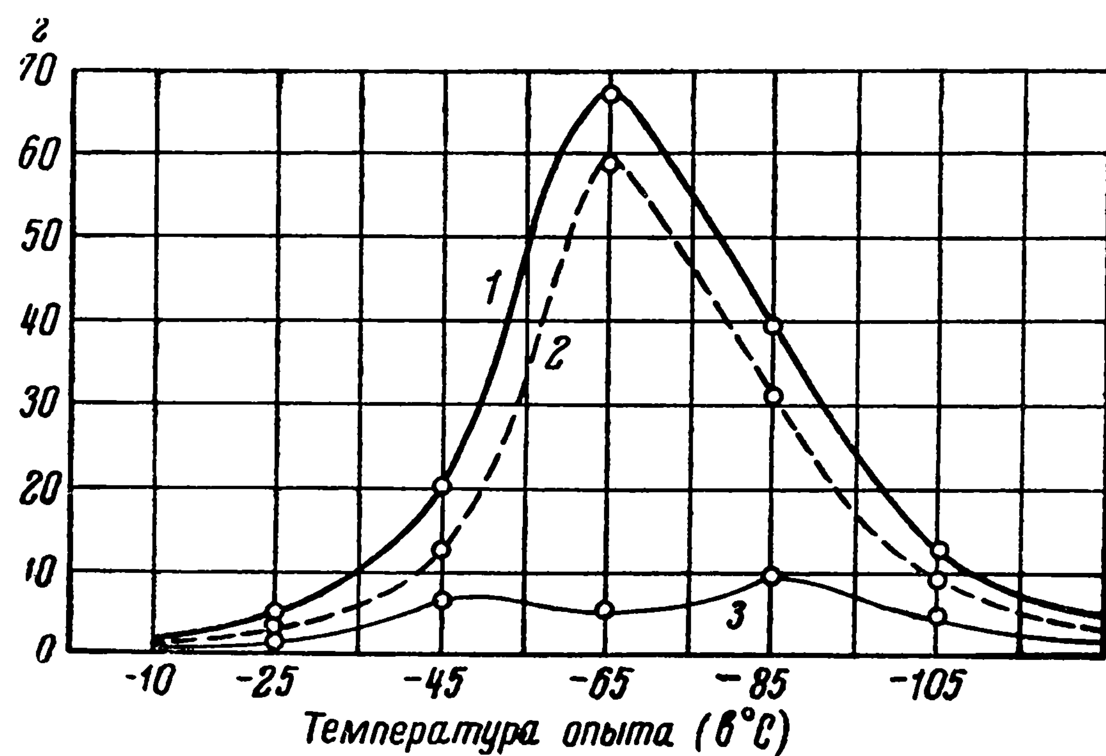


Рис. 4. Выход полимеров (в г).

1 — сырых; *2* — остатка после отгона; *3* — легких фракций.

2) отношение количества отгона к первоначальному количеству продукта падает параллельно с падением температуры до —65° и

затем снова довольно быстро возрастает, так как около этой температуры лежит тот оптимум, выше которого начинается дезагрегация молекул и ниже которого обратный процесс полимеризации не доходит до конца;

3) вязкость 10%-го бензольного раствора полимеров изменяется почти так же, как процент отгонки низших форм, но в обратную

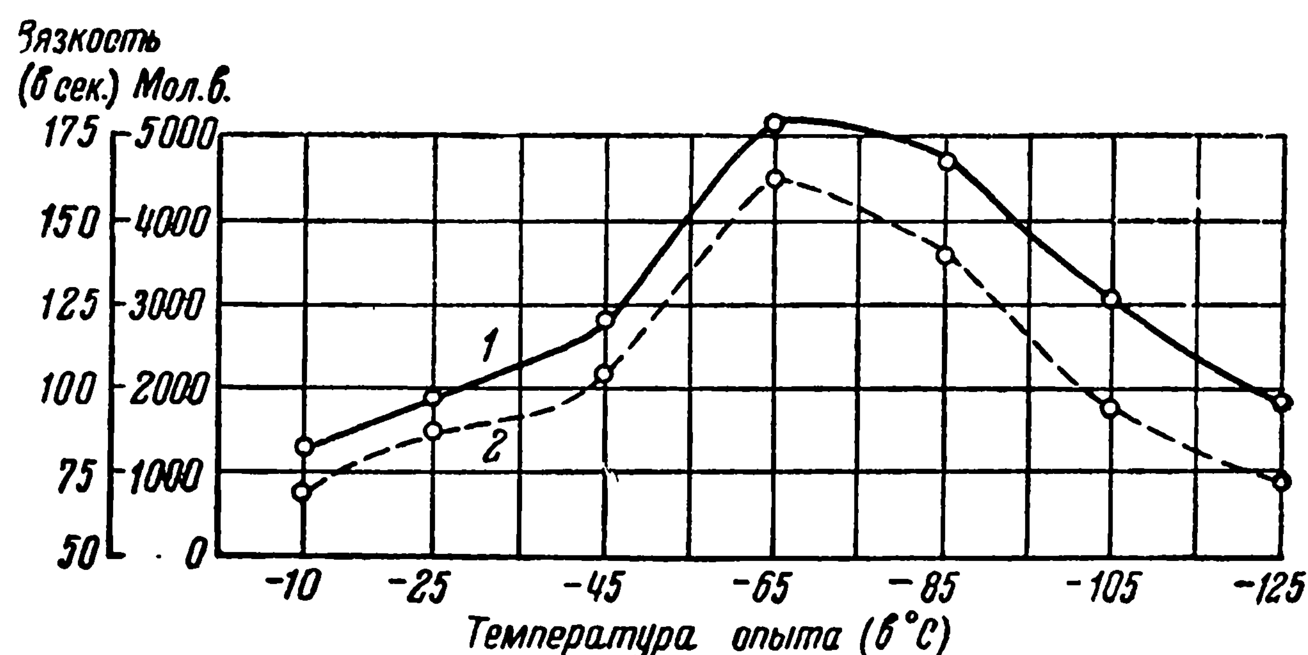


Рис. 5.

1 — вязкость; 2 — молекулярный вес.

сторону, и две последние кривые почти совпадают друг с другом, если для первой из них взять не η, а $\frac{1}{\eta}$;

4) наконец, кривая суммарного частичного веса получаемых продуктов имеет приблизительно тот же профиль, что и кривая вязкости (рис. 5).

Так как было интересно проследить за изменением вязкости полимеров в зависимости от дезактивирования флоридина, то один из опытов (а именно при —45°) был проведен при условиях, описанных выше со следующим дополнением: продукты полимеризации собирались все в один приемник, а последний менялся каждый час, т. е. после пропускания каждых 10 л газа. Результаты этого опыта приведены в табл. 3 и на рис. 6 и 7.

Рассматривая процесс полимеризации изобутилена при определенной температуре (в данном случае при температуре —45°), мы замечаем, что количество полимеров, как сырых, так и подвергну-

Таблица 3

Полимеризация изобутилена при —45°

№ приемников	Газообразный изобутилен (в л)	Выход полимеров (в г)					Процент отгона (общий)	Средний молекулярный вес	Вязкость 10%-х растворов
		сырых	100° 760 мм	60° 120 мм	100° 12 мм	180° 1.4 мм			
1	5.0	2.312	2.0280	1.6650	1.5170	1.3950	31.25	1660	130
2	15.0	3.332	2.8970	2.4960	2.2500	2.1885	24.45	3540	165
3	25.0	1.609	1.3695	1.5500	1.1390	1.1025	19.5	6750	180
4	35.0	1.035	0.8930	0.7655	0.7485	0.7350	17.7	8700	190
5	45.0	0.730	0.6315	0.5445	0.5400	0.5125	19.0	6550	185

тых отгонке, постепенно падает в продолжение процесса по мере уменьшения активности флоридина. Процент отгона имеет тенденцию к уменьшению, а вязкость и средний частичный вес возрастают к концу реакции.

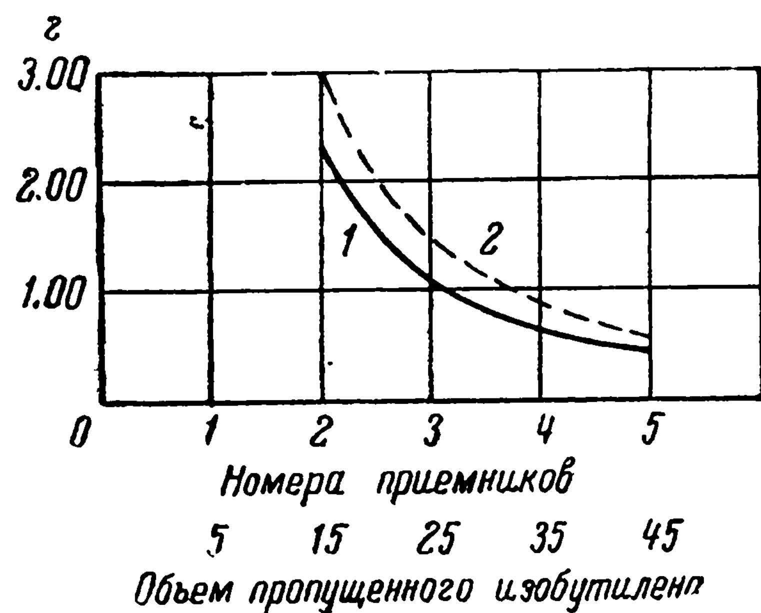


Рис. 6. Выход полимеров.

1 — сырых; *2* — остатка после отгонки.

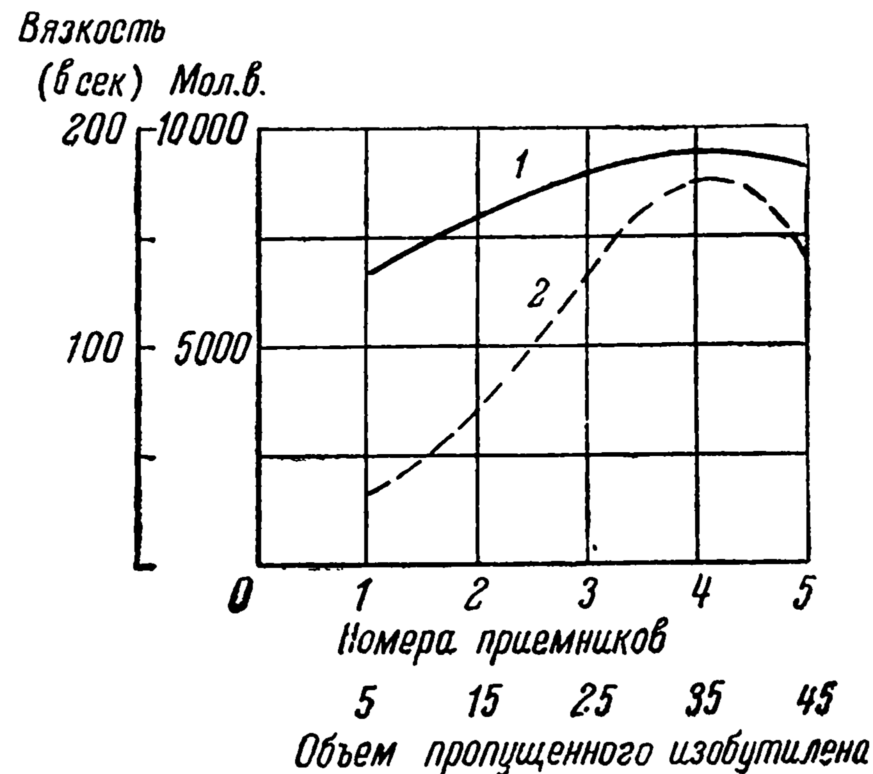


Рис. 7.

1 — вязкость; *2* — молекулярный вес.

Отгонявшиеся при этом опыте низщие полимеры (димер—гексамер) не подвергались исследованию, так как в каждом отдельном случае (из каждого приемника) их получалось слишком мало.

Полимеризация при различных температурах с флоридином, прокаленным при 300° в течение двух часов

Для сравнения была проведена серия опытов полимеризации в присутствии флоридина, активированного в течение двух часов при 300°.

Ввиду значительно большей полимеризующей способности флоридина, активированного таким образом, пришлось навеску его уменьшить в три раза (до 1.65 г вместо принятой ранее — 5.0 г).

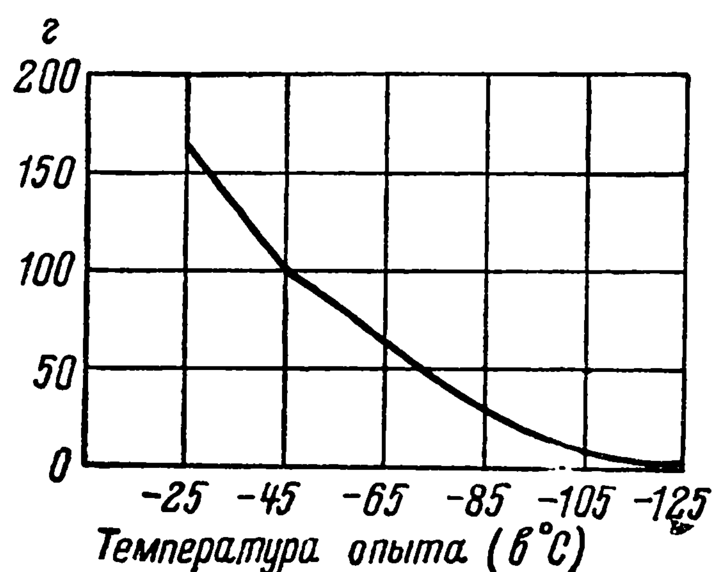


Рис. 8. Выход сырых полимеров.

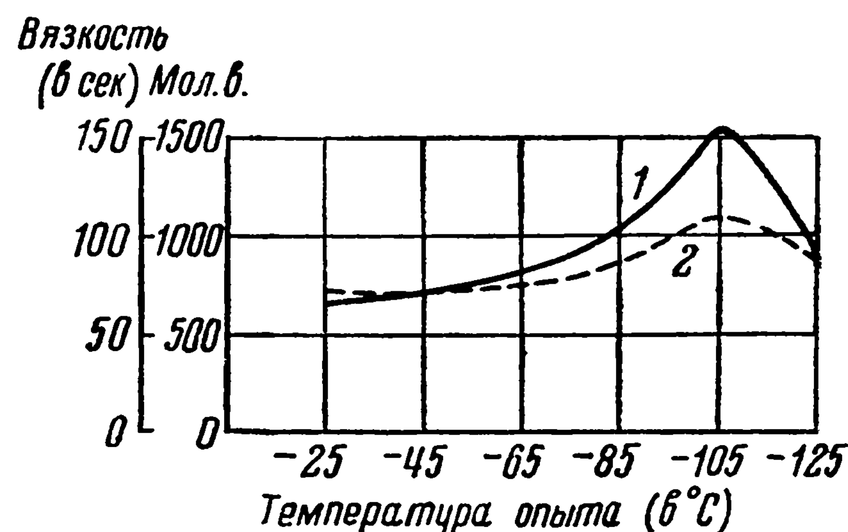


Рис. 9.

1 — вязкость; 2 — молекулярный вес.

Для того же, чтобы сохранить неизменной высоту слоя („длину“) катализатора, пришлось соответственно уменьшить диаметр нижней части полимеризатора, сохранив остальные его размеры прежними.

Опыты были проведены так же, как в предыдущем случае при —25, —45, —65, —85, —105 и —125°. Результаты этих опытов изображены на рис. 8 и 9.

Сравнивая эти данные с полученными в результате опыта с флоридином, активированным при 200°, мы видим следующее:

1) выход сырых полимеров растет с повышением температуры, и наибольший выход мы имеем в данном случае при —25°; как известно, приготовленный таким образом флоридин весьма активен и при комнатной температуре и при более высокой;[1]

---

[1] ЖРХО, **57**, 127 (*1925*); **61**, 2179 (*1929*).

2) молекулярный вес и вязкость полимеров возрастают с понижением температуры и их максимум соответствует температуре —105° в отличие от такого же в случае 200°-го флоридина, когда он наблюдается при —65°;

3) средний молекулярный вес полимеров, а также их вязкость значительно ниже, чем полученные при опытах с флоридином, активированным при 200°, средние же выходы гораздо больше.

Кроме того, мы видим, что в присутствии флоридина, активированного при 300°, моменты наибольшей вязкости полимеров и наибольшего выхода их не совпадают, что может быть объяснено смещением при этих условиях кривых прямого и обратного процессов в сторону более высокой температуры. Здесь мы, очевидно, имеем дело с более активным флоридином и вызываемые им процессы полимеризации и деполимеризации идут с большими скоростями, причем разность между этими скоростями меньше, чем в том случае, если активирование велось при 200°.

Разгонка полимеров изобутилена

Для выяснения количественных соотношений различных полимеров, получающихся в результате полимеризации изобутилена флоридином при низких температурах, и для сравнения этих соотношений с получающимися при полимеризации в условиях комнатной температуры произведены разгонки в вакууме полимеров изобутилена со средним молекулярным весом 317. Средний молекулярный вес остатка, полученного при разгонке, был порядка 10 000—12 000.

В табл. 4 сопоставлены результаты разгонок сырых полимеров изобутилена, полученных С. В. Лебедевым и Г. Г. Коблянским[1] при полимеризации изобутилена при комнатной температуре флоридином, активированным при 300° в течение двух часов, с результатами разгонок полученного нами продукта полимеризации изобутилена при температуре —70° в присутствии флоридина, активированного при тех же условиях.

---

[1] ЖРХО, **61**, 2180 (*1929*).

Таблица 4

Разгонка продуктов полимеризации изобутилена флоридином

Название полимерной формы	Разгонка сырого полимера изобутилена, полученного при комнатной температуре			Разгонка полимера изобутилена, полученного нами при температуре —70°		
Диизобутилен	101—102°		17%	101—102°		3.4%
Триизобутилен	174—175		50	67.5—70	15 мм	20.7
Тетраизобутилен	105—106	7 мм	17	121—124	15 „	15.3
Пентаизобутилен	147—149	7 „	5			
Гексаизобутилен	158—161	2.5 „	1	160—170	15 „	10.8
Гептаизобутилен	182—186	2 „	0.5	145—157	1.2 „	5.4
Вышекипящий остаток . .	—		9.5	—		44.4
Всего	—		100%	—		100%

Из табл. 4 видно, что соотношение отдельных полимерных форм резко отличается от такового же при опытах полимеризации при комнатной температуре, проведенной С. В. Лебедевым и Г. Г. Коблянским.

Об активировании флоридина одним высушиванием без термической обработки [3]

Две навески флоридина (воздушно-сухого), по 12 г каждая, хранились в течение многих месяцев в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Вакуум в эксикаторе время от времени возобновлялся (он был равен 10 мм). Изменение веса флоридина показано в табл. 5.

Таблица 5

Изменение веса флоридина при хранении его над фосфорным ангидридом

15 V 1931	9 VI 1931	Уменьшение веса (в %)	16 VI 1931	Уменьшение веса (в %)	7 X 1932	Уменьшение веса (в %)	14 XI 1933	Уменьшение веса (в %)
12.000	11.1760	6.87	10.9615	8.65	10.9312	8.90	10.8698	9.42
12.000	11.1810	6.83	10.9684	8.60	10.9370	8.86	10.8824	9.31

В дальнейшем уменьшение веса уже не наблюдалось. После 30 месяцев стояния над P_2O_5 флоридин был доведен до постоянного веса при вакууме 10 мм и испытан на активность. Оказалось, что при комнатной температуре при полимеризации изобутилена в обычном приборе[1] он почти сразу смачивался и давал тепловой эффект 18—51°.

Такой же степени активности получается флоридин при высушивании его и над свежим фосфорным ангидридом в вакууме 0.15—1.2 мм в течение 3—4 дней. Даже высушивание воздушно-сухого флоридина над серной кислотой и в вакууме 12 мм, сопровождавшееся потерей веса 8.0—8.5%, вызывало некоторую его активацию.

Для проверки значения термической обработки некоторое количество воздушно-сухого флоридина (с завода „Химгаз“), обработанного HCl, промытого до исчезновения реакции на хлор и высушенного на воздухе до постоянного веса, было помещено в запаянную ампулу и подвергнуто нагреванию до 300° в течение 4 часов. По остывании ампула была вскрыта и флоридин, подвергнутый таким образом термической обработке без отдачи воды, испытан в обычном приборе на активность. Опыт проделан дважды с отрицательным результатом: не только не наблюдалось смачивания флоридина, но не было даже малейшего повышения температуры.

Отсюда можно заключить, что для активирования флоридина недостаточно одной термической обработки и все дело, видимо, в потере им некоторой части содержащейся в нем воды, которая может быть удалена простым высушиванием без нагревания.

Для выяснения вопроса о том, насколько отравляюще действуют на активность флоридина пары воды, могущие увлекаться током газообразного изобутилена, был поставлен опыт полимеризации при —25° с навеской катализатора 1.65 г, причем после колонки с хлористым кальцием газ пропускался еще через трубку с проволокой металлического натрия.

---

[1] С. В. Лебедев и Е. П. Филоненко, ЖРХО, **57**, 127 (*1925*).

Было пропущено около 67 л газообразного изобутилена и получено теоретическое количество полимеров. Активность флоридина совершенно не изменилась до конца опыта и наблюдалась полная полимеризация изобутилена. Опыт пришлось прекратить только из-за недостатка материала. Отсюда можно сделать вывод, что ослабление деятельности флоридина по мере прохождения через него изобутилена и изменение количества и свойств получающихся продуктов зависят от постепенного отравления катализатора влагой, увлекаемой газом, несмотря на обычно принятые приспособления для сушки. В случае же совершенно сухого вещества флоридин почти (или вовсе) не изменяет своей активности во время реакции.

В работе показано, что 1) условия активирования флоридина (т. е. процент потери им влаги), 2) продолжительность соприкосновения жидкого изобутилена с этим флоридином и 3) температура, при которой происходит полимеризация, влияют на выходы и на молекулярный вес (степень полимерности) получаемых продуктов, что можно объяснить наличием одновременно идущих процессов полимеризации и деполимеризации, протекающих, однако, с различными скоростями, причем эти скорости зависят от упомянутых выше условий, и тем, что таким образом в каждом отдельном случае мы имеем результат суммарного действия этих двух процессов [4].

ВЫВОДЫ

1. Процесс полимеризации изобутилена в присутствии активированного флоридина ниже определенной температуры идет лишь в прямом направлении, в то время как выше этой температуры наблюдается параллельно идущий процесс деполимеризации.

2. При низких температурах образуется смесь различных продуктов полимеризации с общим (средним) молекулярным весом, доходящим до 7000—8000.

3. Существует некоторый температурный оптимум для образования наиболее вязких и высокомолекулярных форм, выше и ниже которого продукт получается меньшей вязкости и меньшего моле-

кулярного веса, причем положение этого оптимума зависит от степени активности (условий активирования) флоридина.

4. Температура и продолжительность активирования флоридина влияют на качество получаемых в его присутствии полимеров изобутилена и на их выходы.

5. Продолжительность соприкосновения полимеров избутилена с флоридином влияет на качество получающихся продуктов.

6. Уменьшение активности флоридина влияет не только на выход образующихся полимеров, но также и на их свойства.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА [1]

(Совместно с *А. И. Гуляевой* и *А. А. Васильевым*)

Гидрогенизация углеводородов, имеющих, подобно винилацетилену, сопряженную систему двойной и тройной связей, в литературе еще не описана.

Работы С. В. Лебедева[1] по изучению гидрогенизации непредельных соединений в присутствии платиновой черни указывают на большое сходство гидрогенизации однозамещенных ацетиленовых производных и соединений с сопряженной системой двойных связей. Гидрогенизация этих соединений протекает вначале почти с постоянной скоростью (горизонтальный участок на кривой скорости гидрогенизации); на этом участке присоединяется 60—70% всего количества водорода. Затем скорость возрастает, удерживается некоторое время на повышенном уровне и, наконец, падает.

На первом горизонтальном участке преобладает реакция присоединения одной молекулы водорода к исходному соединению; наряду с этим частично происходит и гидрогенизация образующихся при этом этиленовых производных. Точка перехода от первого горизонтального участка кривой ко второму соответствует практически полной гидрогенизации исходного соединения.

Исследования по гидрогенизации ацетиленовых производных в присутствии различных катализаторов[2] показали, что характер

---

[1] ЖРХО, **59**, 981 (*1927*); **60**, 793 (*1928*); **61**, 551 (*1929*); ЖОХ, **2**, 249 (*1932*); см. также стр. 304—376 настоящего издания.

[2] Ю. С. Залькинд, М. Н. Вишняков и Л. Н. Морев, ЖОХ, **3**, 91 (*1933*).

процесса зависит от применяемого катализатора. Платиновая чернь вызывает одновременную гидрогенизацию ацетиленового соединения и образующегося этиленового производного. Палладий (коллоидальный и на носителях) действует более избирательно, направляя процесс почти исключительно в сторону гидрогенизации ацетиленового производного.

В настоящем исследовании была изучена гидрогенизация винилацетилена



$$CH{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$$

в растворе спирта в присутствии платиновой черни, коллоидального палладия с протальбиновокислым натрием в качестве защитного коллоида (по Паалю) и палладия на никеле (по Гинзбергу).

Было обследовано также действие никеля, нанесенного на окись алюминия (по Зелинскому), при повышенной температуре. Кроме того, было изучено действие на винилацетилен водорода in statu nascendi и электролитическое восстановление винилацетилена. Наряду с этим изучалась гидрогенизация аналога винилацетилена — изопропенилацетилена — с палладием по Паалю и Гинзбергу.

Винилацетилен получался по способу, опубликованному американскими химиками[1] и воспроизведенному с некоторыми изменениями Зелинским[2] и химиками Государственного института прикладной химии. Ацетилен пропускался через катализатор при повышенной температуре (60—70°); получающиеся полимеры ацетилена непосредственно отгонялись током газа. Продукты полимеризации, содержащие винилацетилен, дивинилацетилен, ацетальдегид и растворенный в них ацетилен, подвергались в дальнейшем неоднократной разгонке, причем из них была выделена фракция 5—6°, представлявшая чистый винилацетилен, который и был взят для работы.[3]

---

[1] J. Am. Ch. Soc., **53**, 4197 (*1931*).

[2] Ж. Синт. каучук, № **3**, 4 (*1932*); Изв. Акад. наук СССР, **1**, 140 (*1934*).

[3] В упомянутой выше части работы принимал участие Г. С. Дудников.

Гидрогенизация с платиновой чернью и палладием проводилась в приборе, описанном ранее.[1] Растворителем был взят спирт, температура ванны — 0°. Винилацетилен вводился в виде газа.

Кривые гидрогенизации построены по принятому ранее типу: по оси абсцисс отложено время в полуминутах, а по оси ординат — количества водорода в миллилитрах, поглощенные в каждые 0.5 минуты; вертикальные пунктирные линии отвечают моменту присоединения целой молекулы водорода.

Изменение состава продуктов гидрирования во время реакции изображено на диаграммах процесса гидрогенизации, где по оси абсцисс отложено количество присоединенного водорода в процентах, а по оси ординат — процентные количества исходного соединения и углеводородов, образующихся в процессе гидрогенизации.

Для построения диаграммы реакция прерывалась после присоединения определенного количества водорода и смесь продуктов реакции анализировалась. Методика определения сводилась к следующему. Содержимое „утки“ с большими предосторожностями переводилось в колбу с обратно поставленным холодильником, соединенным с газометром, и кипятилось до прекращения выделения газа, после чего весь прибор продувался воздухом для отгонки оставшегося в приборе газа. При работе выяснилось, что происходит потеря газа при выделении продуктов гидрогенизации. При применении платиновой черни эти потери были незначительны, но при применении коллоидального палладия достигали 44% (табл. 1, 3 и 4).

Рядом контрольных опытов без катализатора было установлено, что потери происходят главным образом вследствие адсорбции газа катализатором. Величины потерь различных углеводородов при этом были приняты пропорциональными их содержанию в газе.

В выделенном после гидрогенизации газе определялось общее количество непредельных соединений, водород и предельные соединения по Гемпелю. Дивинил определялся действием малеинового ангидрида в приборе Короткова.[2] Рядом особо поставленных опытов было установлено, что ни винилацетилен, ни бутилен не взаи-

[1] ЖРХО, **56**, 265 (*1925*); см. также стр. 249 настоящего издания.

[2] Ж. Синт. каучук, № **4**, 23 (*1933*).

модействуют с малеиновым ангидридом. Правда, происходит небольшое растворение их, но продуванием воздуха растворенный газ возвращается обратно и учитывается. Винилацетилен определяется по способу, принятому нами и описанному ниже, а бутилены — как разность между общим количеством непредельных соединений и суммой дивинила и винилацетилена.

Присоединение первой молекулы водорода можно представить происходящим в положении 1,2 (к тройной связи) или 1,4, причем в первом случае должен был получиться дивинил, а во втором — метилаллен.

В литературе известны примеры реакции присоединения к сопряженной системе двойной и тройной связи в положение 1,4 (напр., присоединение хлористого водорода к винилацетилену).[1] Однако в данном случае обнаружить продукт присоединения в положении 1,4 (метилаллен) не удалось.

Из многочисленных методов анализа ацетиленовых соединений, основанных на способности давать металлические производные, мы остановились на методе Шавастелона,[2] основанном на определении азотной кислоты, выделяющейся при действии ацетиленовых производных на азотнокислое серебро.

Методика определения заключалась в том, что газ встряхивался с раствором азотнокислого серебра, избыток последнего осаждался раствором хлористого натрия, а выделившаяся азотная кислота титровалась щелочью.

Отсутствие других подходящих методов, быстрота определения и почти постоянная во всех случаях погрешность опыта позволили принять этот метод с величиной поправки в $+10\%$.[3]

Гидрогенизация винилацетилена с платиновой чернью

Платиновая чернь была приготовлена по Вилльштеттеру.[4] Кривая гидрогенизации представлена на рис. 1.

---

[1] J. Am. Ch. Soc., **54**, 4006 (*1932*).

[2] C. r., **125**, 245 (*1897*); B., **53**, 1034 (*1920*); J. Am. Ch. Soc., **41**, 1180 (*1919*).

[3] Процент поправки был найден экспериментально на искусственных смесях.

[4] B., **45**, 1471 (*1912*).

Таблица 1

№ опытов	Вещество	Катализатор	Количество катализатора (в г)	Количество вещества	Количество спирта (в мл)	Количество присоединенного H_2 (в мл): по теории	Количество присоединенного H_2 (в мл): фактически	Условия опыта: температура бани (в °С)	Условия опыта: температура комнаты (в °С)	Условия опыта: Давление (в мм Hg)
1	Винилацетилен.	Pt-чернь.	0.2	60 мл	30	180	172	0	19	750
2	Винилацетилен.	Pd по Паалю.	0.005	90 „	30	270	257	0	20	762
3	Винилацетилен.	Pd по Гинзбергу.	—	80 „	40	270	266	0	20	758
4	Дивинил.	Pd по Паалю.	0.013	88 „	50	176	169	0	20	772
5	Дивинил.	Pd по Гинзбергу.	0.035	89 „	50	178	161	0	20	748
6	Смесь дивинила и винилацетилена.	Pd по Паалю.	0.01	92 „	50	230	223	0	20	760
7	Изопропенилацетилен.	То же.	0.02	0.2 г	20	218	212	0	18	764
8	Изопропенилацетилен.	Pd по Гинзбергу.	0.035	0.2 „	30	218	217	0	20	755
9	Изопрен.	Pd по Паалю.	0.02	0.2 „	30	218	215	0	20	762
10	Фенилацетилен.	То же.	0.02	0.6 „	30	282	284	0	19	758

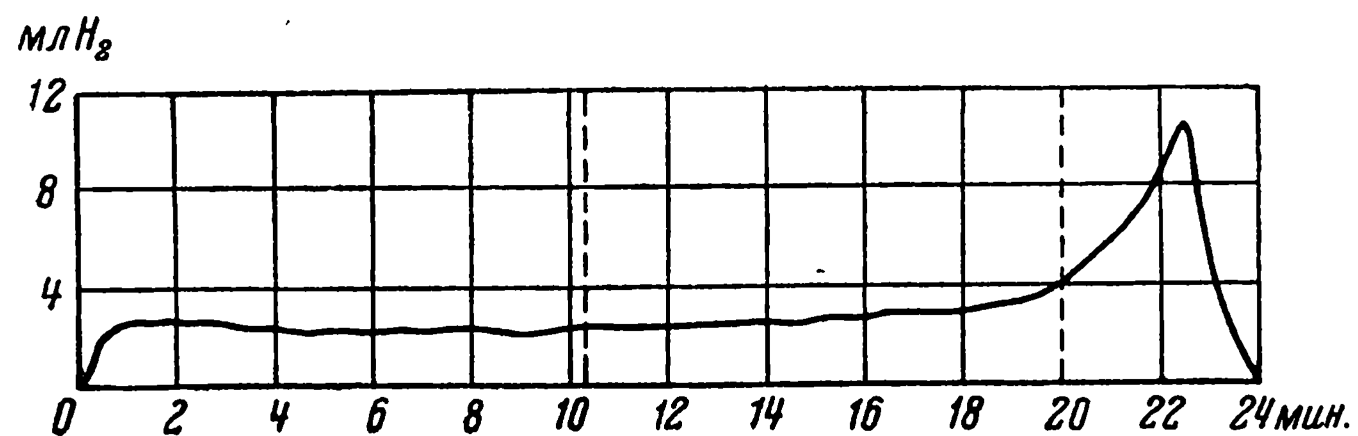


Рис. 1.

Числовой материал приведен в табл. 1 (опыт № 1). Табл. 2 положена в основу диаграммы процесса гидрогенизации (рис. 2).

Таблица 2

Гидрогенизация винилацетилена с платиновой чернью

№ опытов	Количество присоединенного H_2 (в %)	Потеря газа при выделении (в %)	Количество Pt-черни (в г)	Продолжительность реакции	Взятое количество газа при нормальных условиях		Состав выделенного газа (в %) [1]			
					в мл	в г	винилацетилен	дивинил	бутилены	предельные
1	27.8	2.3	0.26	2 ч. 40 м.	344	0.798	45.1	31.6	18.0	5.5
2	28.7	4.0	0.20	1 ч. 45 м.	326	0.757				
3	28.8	3.5	0.20	3 ч. 00 м.	326	0.757				
4	29.7	7.0	0.20	2 ч. 30 м.	349	0.810				
5	50.0	0.8	0.25	6 ч. 35 м.	279	0.648	18.7	29.3	33.9	18.1
6	56.6	1.9	0.20	3 ч. 20 м.	200	0.464	9.5	33.1	32.3	25.1
7	72.0	3.0	0.22	ч. 40 м.	322	0.748	5.5	20.9	33.0	40.6

Результаты опытов показывают, что процесс гидрогенизации винилацетилена принадлежит к тому же типу, что и изученная ранее гидрогенизация однозамещенных ацетиленовых углеводородов. Около двух молекул водорода присоединяется с почти постоянной скоростью (около 2 мл в 0.5 минуты). Далее скорость поглощения водорода возрастает до 11—12 мл в 0.5 минуты и затем резко падает (резкое падение скорости в конце процесса — характерное явление для ацетиленовых производных).

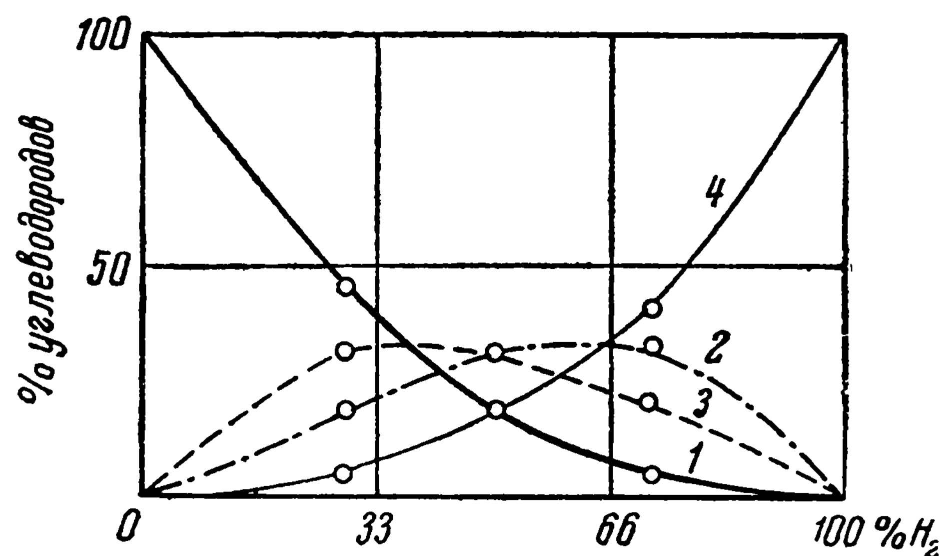


Рис. 2.

1 — винилацетилен; *2* — бутилены; *3* — дивинил; *4* — бутан.

На первом горизонтальном участке гидрогенизуется главная масса винилацетилена; одновременно с этим со значительной ско-

[1] Для опытов №№ 1, 2, 3 и 4 взят средний состав выделенного газа, так как по количеству присоединенного водорода это очень близкие смеси.

ростью происходит гидрогенизация двуэтиленовых и этиленовых производных. Поэтому побег кривой после присоединения одной молекулы водорода не меняет своего характера, и в этой точке нельзя ожидать какого-либо однородного продукта или значительного преобладания одного из компонентов в смеси.

Это было подтверждено результатами анализа. После присоединения около одной молекулы водорода (29%) в газе было найдено в среднем 45.1% винилацетилена, 31.6% дивинила, 18% бутиленов и 5.5% предельных углеводородов.

В момент присоединения около двух молекул водорода (72%) газ содержал 5.5% винилацетилена, 22% дивинила, 33% бутиленов и 40.6% предельных.

Гидрогенизация винилацетилена с коллоидальным палладием

Катализатор готовился по методу Пааля[1] с протальбиновокислым натрием в качестве защитного коллоида. Кривая скорости гидрогенизации представлена на рис. 3, числовой материал — в табл. 1 (опыт № 2) и табл. 3.

Таблица 3

Гидрогенизация винилацетилена с палладием по Паалю[2]

№ опытов	Количество присоединенного H_2 (в %)	Потеря газа при выделении (в %)	Количество катализатора (в г)	Продолжительность реакции	Взятое количество газа при нормальных условиях		Состав выделенного газа (в %)			
					в мл	в г	винилацетилен	дивинил	бутилены	предельные
1	34.0	43.9	0.030	4 ч. 00 м.	456	1.058	8.6	67.5 *	19.7 *	4.2 *
2	34.0	44.0	0.040	3 ч. 05 м.	462	1.072				
3	42.0	28.0	0.015	2 ч. 40 м.	485	1.125	1.9	65.8	28.3	4.0
4	44.0	23.3	0.010	1 ч. 40 м.	327	0.759	4.9	56.3	36.6	2.2
5	66.0	10.0	0.012	2 ч. 30 м.	470	1.088	Следы	2.5 *	84.3 *	9.4 *
6	66.0	17.5	0.010	1 ч. 55 м.	318	0.738				

Примечание. Звездочкой (*) отмечены средние значения из двух опытов.

[1] B., **37**, 124 (*1904*).

[2] Из рассмотрения табл. 3 видно, что особенно большие потери (44%) должны быть отнесены за счет двуэтиленовых производных, так как в момент присоединения одной молекулы водорода они находятся в преобладающем количестве.

На основании работы Ю. С. Залькинда,[1] а также наших опытов по гидрогенизации фенилацетилена в присутствии коллоидального

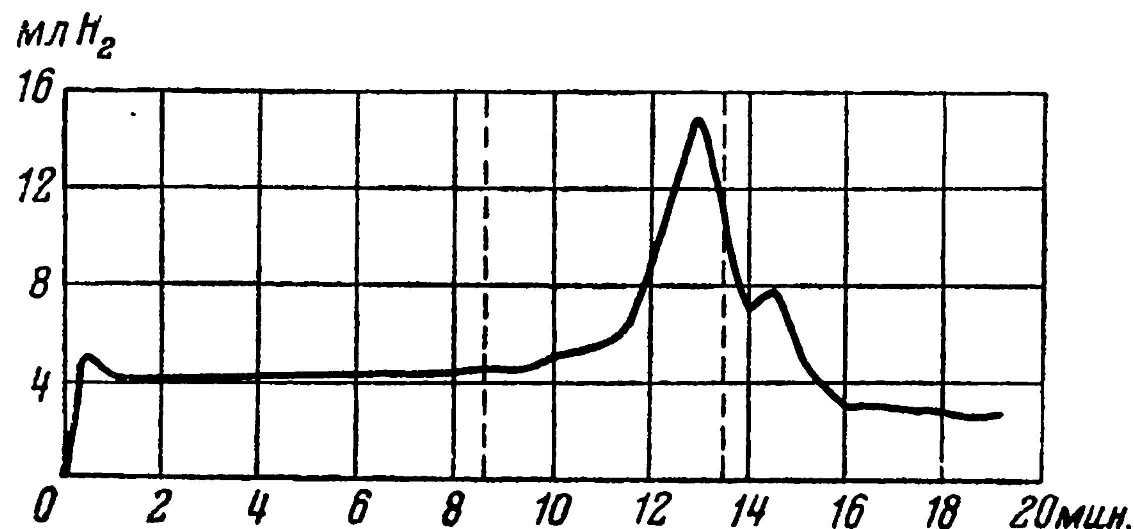


Рис. 3.

палладия можно было ожидать, что палладий направит процесс главным образом в сторону гидрогенизации ацетиленового производного. На самом деле, опыты по гидрогенизации фенилацетилена показали (рис. 4; табл. 1, опыт № 10) резкое повышение скорости процесса после присоединения одной молекулы водорода и отсутствие в этот момент в гидрируемом продукте тройной связи.

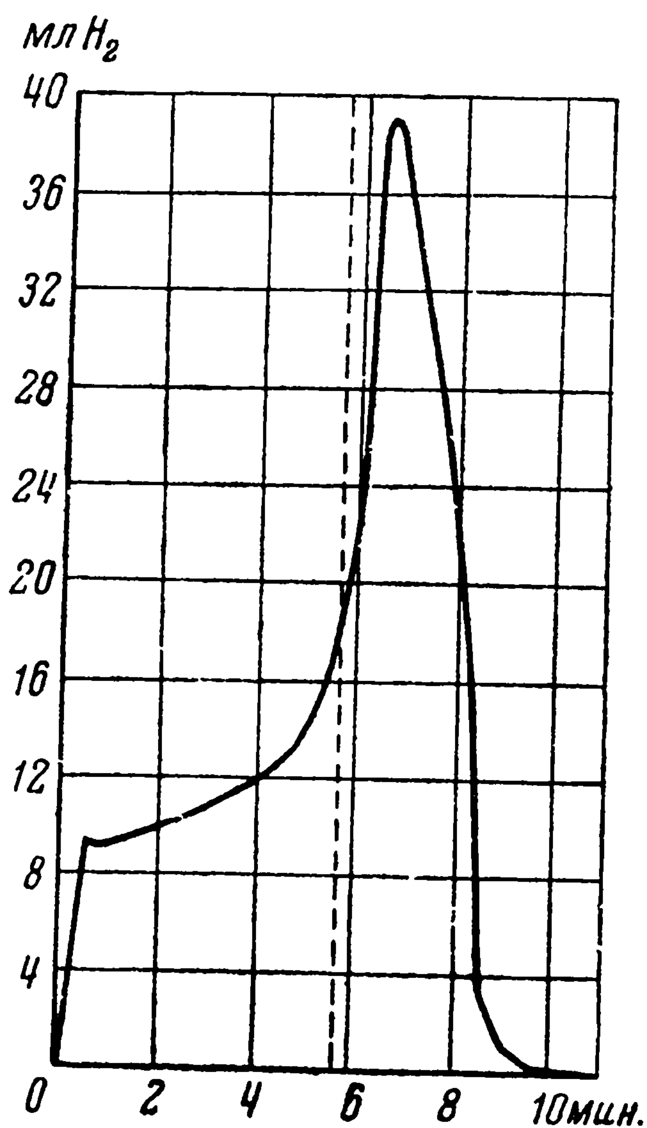


Рис. 4.

Данные опытов показывают, что палладий обладает бо́льшим избирательным действием, чем платина, так как присоединение водорода идет главным образом по тройной связи, но все же имеет место, хотя и в меньшей степени, чем в присутствии платины, присоединение водорода к двойным связям.

Характер кривой (рис. 3) несколько отличается от кривой при гидрогенизации с платиновой черныо (рис. 1). Первоначальная скорость присоединения

[1] Ю. С. Залькинд, М. Н. Вишняков и Л. Н. Морев, ЖОХ, 3, 91 (*1933*).

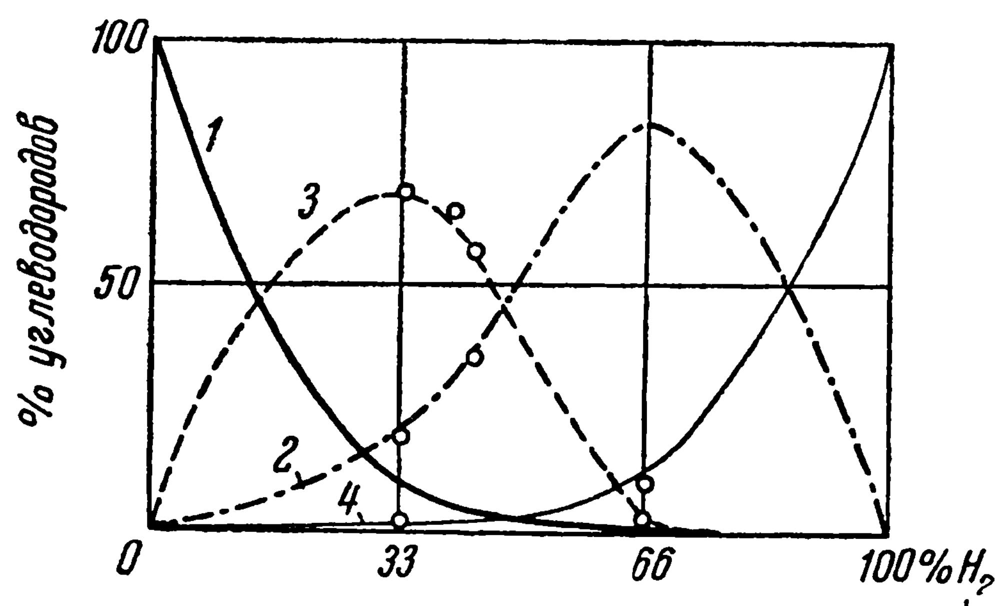


Рис. 5.

1 — винилацетилен; 2 — бутилены; 3 — дивинил; 4 — бутан.

водорода в 2—3 раза больше скорости гидрогенизации в присутствии платины. С постоянной скоростью (горизонтальный участок кривой) присоединяется 40—45% водорода (несколько больше одной молекулы), затем скорость резко возрастает, а с момента присоединения второй молекулы водорода (60—70%) снижается, образуя один небольшой подъем. Последние 18—20% водорода присоединяются медленно, образуя „хвост" кривой.

Характер кривой вполне подтверждается анализами продуктов гидрогенизации, прерываемой в определенные моменты. Данные этих анализов сведены в табл. 3 и представлены в виде диаграммы (рис. 5).

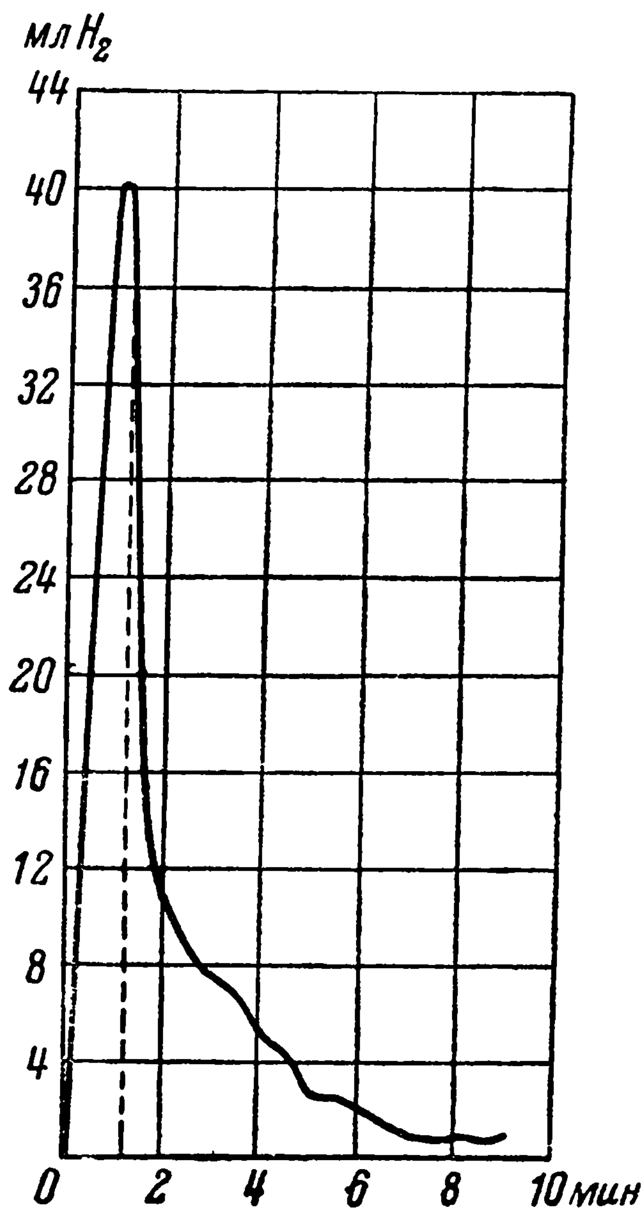


Рис. 6.

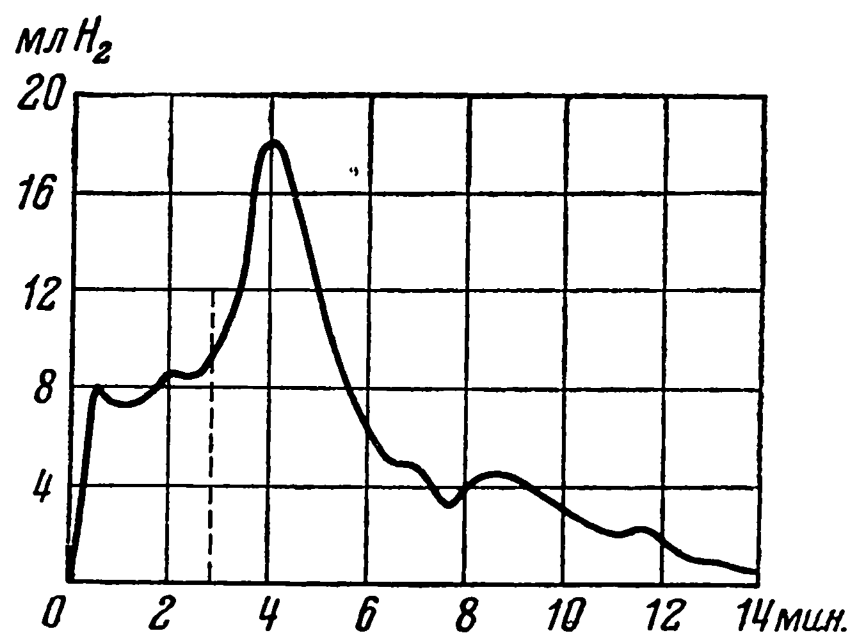


Рис. 7.

В момент присоединения одной молекулы водорода (34%) выделенный газ состоял из 8.6% винилацетилена, 67.5% дивинила,

19.7% бутиленов и 4.2% предельных углеводородов. Момент присоединения двух молекул водорода (падение скорости гидрогенизации) соответствует почти полному исчезновению винилацетилена и дивинила (винилацетилен — следы, дивинил — 2.5%).

Для сравнения проводилась гидрогенизация дивинила, а также дивинила в смеси с винилацетиленом в присутствии того же катализатора (табл. 1, опыты №№ 4 и 6).

Дивинил был получен из тетрабромида (т. пл. 115—117°) регенерацией цинком в водно-спиртовой среде и перегнан над натрием.

Кривая гидрогенизации дивинила (рис. 6) сходна по форме со вторым участком кривой гидрогенизации винилацетилена. Скорость гидрогенизации вначале велика, затем (с момента присоединения одной молекулы водорода) резко падает.

При гидрогенизации смеси винилацетилена с дивинилом получается характерная для винилацетилена кривая (рис. 7).

Гидрогенизация с палладием по Гинзбергу

Палладий на металлическом никеле по Гинзбергу[1] готовился отдельно для каждого опыта (числовой материал см. табл. 1, опыт № 3).

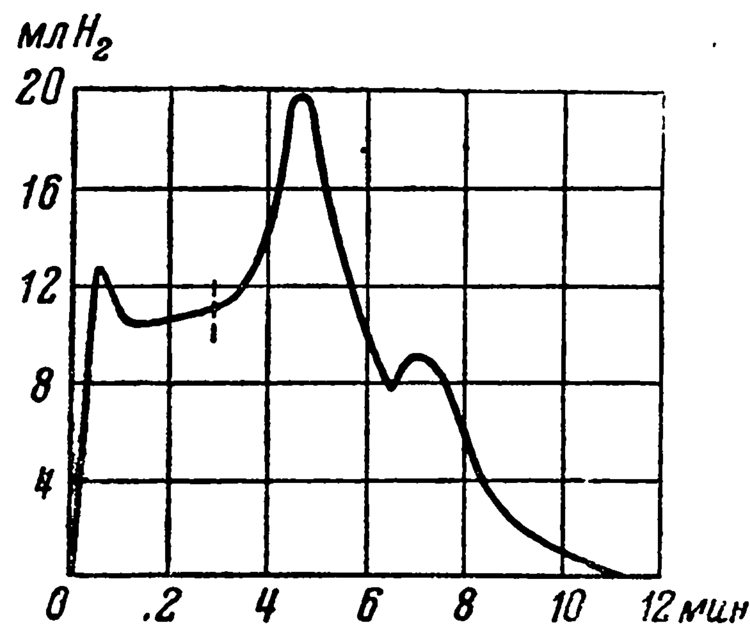


Рис. 8.

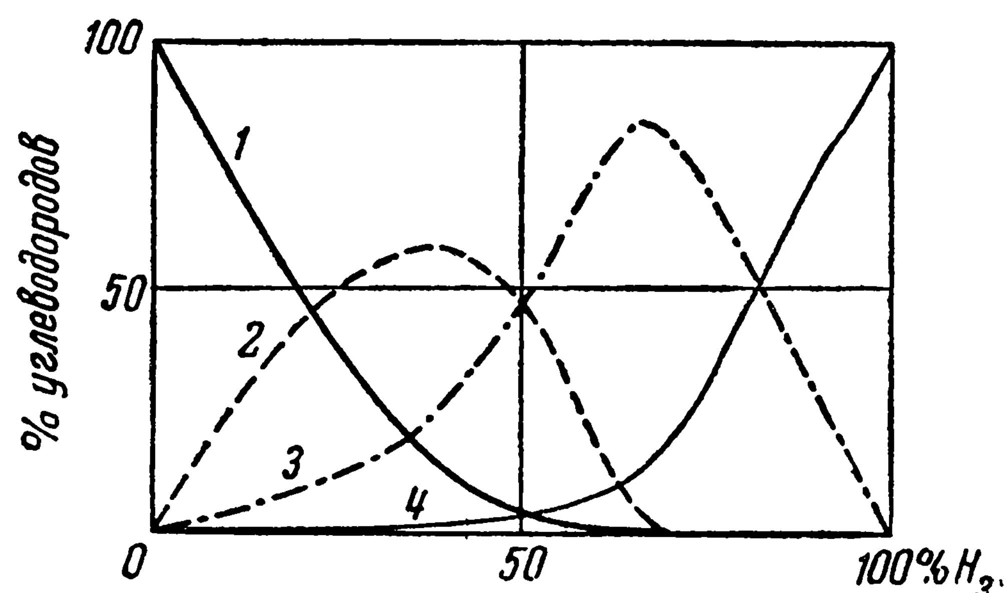


Рис. 9.

1 — винилацетилен; 2 — дивинил; 3 — бутилены; 4 — бутан.

Кривая скорости гидрогенизации (рис. 8) по характеру совершенно аналогична кривой с коллоидальным палладием по Паалю

[1] ЖРХО, **62**, 1931 (*1930*).

Таблица 4

Гидрогенизация винилацетилена с палладием по Гинзбергу

№ опытов	Количество присоединенного H_2 (в %)	Потери газа при выделении (в %)	Количество катализатора (в г)	Продолжительность реакции	Взятое количество газа при нормальных условиях: в мл	в г	Состав выделенного газа (в %): винилацетилен	дивинил	бутилены	предельные
	29.0	7.9	1 * 0.1**	10 мин.	324	0.752	33.0***	52.4***	12.5***	2.5 ***
2	30.0	17.3	0.1	10 мин.	325	0.754				
3	39.0	14.5	0.1	15 мин.	329	0.763	13.7	57.9	26.4	2.0
4	65.0	21.0	0.1	3 ч. 05 м.	463	1.074	Следы	Следы	84.3***	10.7 ***
5	66.0	15.6	0.1	48 мин.	465	1.078	"	"		

Примечание. Звездочкой (*) обозначен катализатор Ni; двумя звездочками (**) $PdCl_2 \cdot 2NaCl$; тремя (***) — среднее значение из двух опытов.

(рис. 3). Повышение скорости также происходит не сразу после присоединения одной молекулы водорода: это также указывает на то, что наряду с гидрогенизацией тройной связи идет с некоторой небольшой скоростью и присоединение водорода к двойной связи. Диаграмма процесса (рис. 9), построенная на основании анализов продуктов гидрогенизации (табл. 4), вполне подтверждает этот вывод. Наибольший выход дивинила был получен в момент присоединения 39% водорода, причем в выделенном газе найдено 58% дивинила, 14% винилацетилена, 26% бутиленов и 2% предельных соединений.

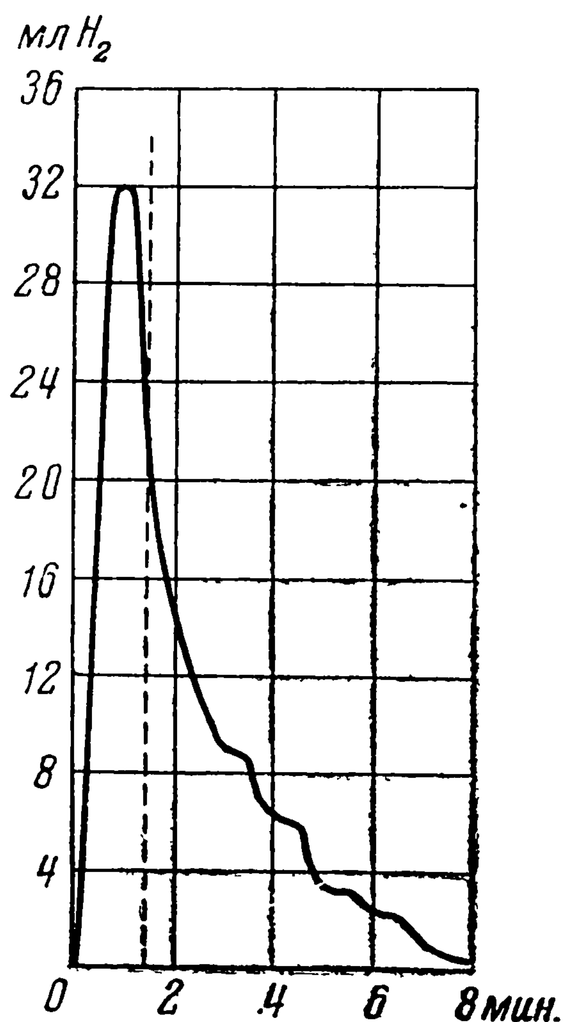


Рис. 10.

Присоединение двух молекул водорода соответствует почти полному превращению винилацетилена: в газе были найдены лишь следы винилацетилена и дивинила.

Кривая гидрогенизации дивинила (рис. 10) с этим катализатором вполне аналогична кривой гидрогенизации дивинила с коллоидальным палладием (рис. 6) и соответствует последнему участку кривой при гидрогенизации винилацетилена.

Гидрогенизация изопропенилацетилена и изопрена

Изопропенилацетилен,[1] служивший для исследования, был перегнан в пределах 34—34.5°, его удельный вес $d_0^0 = 0.7252$; изопрен имел следующие константы: т. кип. 33.5—34°; $d_0^{20} = 0.6860$.

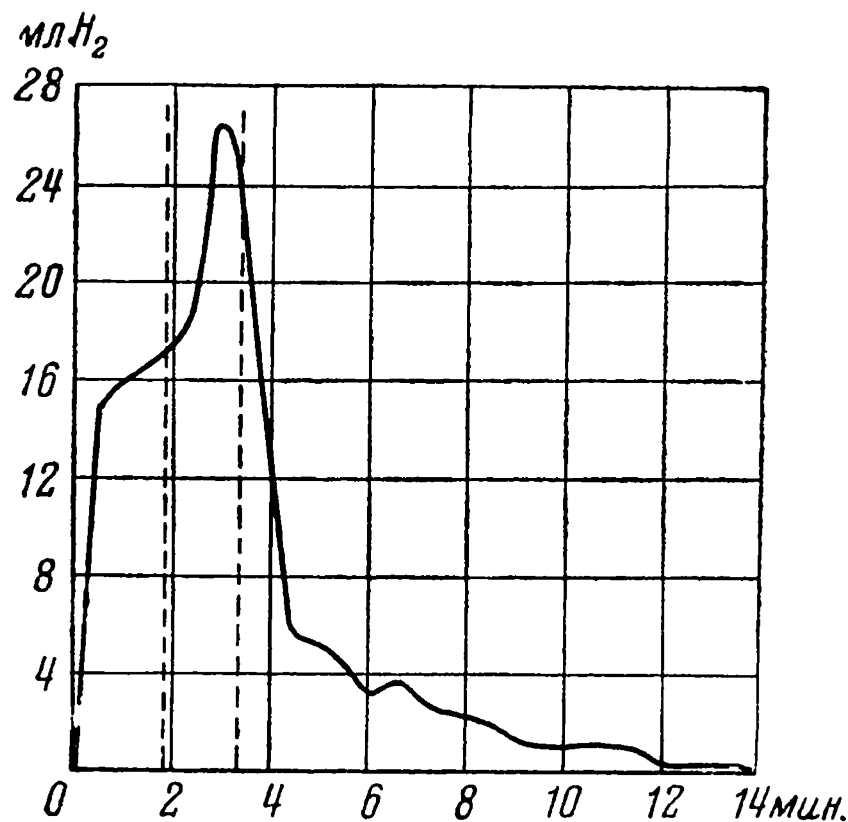


Рис. 11.

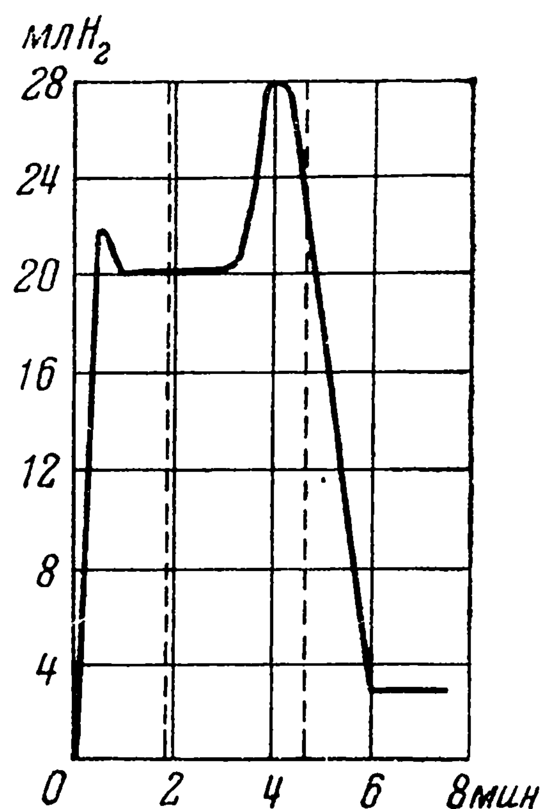


Рис. 12.

Кривые скорости гидрогенизации изопропенилацетилена с палладием по Паалю представлены на рис. 11 и с палладием по Гинзбергу — на рис. 12, числовой материал — в табл. 1 (опыты №№ 7 и 8). Характер кривых также соответствует кривым гидрогенизации винилацетилена; повышение скорости и в этом случае происходит не сразу после присоединения одной молекулы водорода.

[1] Изопропенилацетилен был получен дегидратацией метилбутинола, а изопрен — гидрогенизацией изопропенилацетилена водородом in statu nascendi.

Кривая для изопрена (катализатор — палладий по Паалю) представлена на рис. 13, числовой материал — в табл. 1 (опыт № 9). Она вполне аналогична соответствующим кривым для дивинила и напоминает по форме последний участок кривой гидрогенизации изопропенилацетилена.

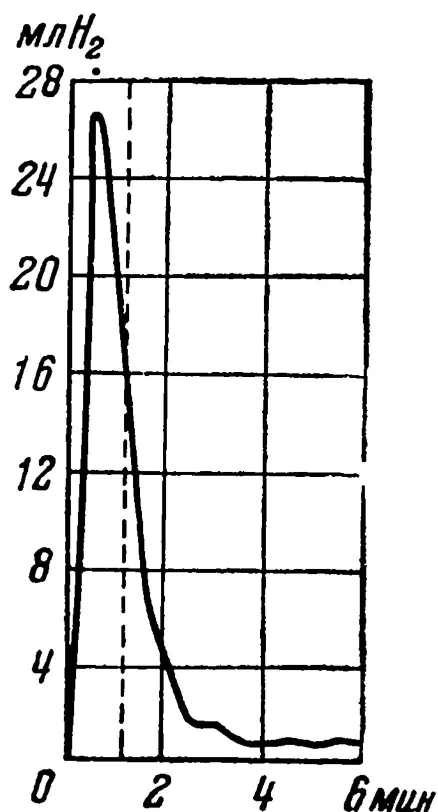
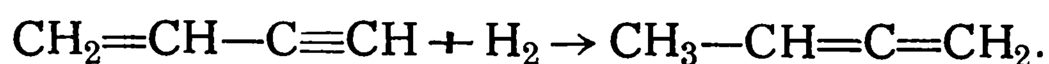


Рис. 13.

Поиски метилаллена в продуктах гидрогенизации винилацетилена

В числе продуктов неполной гидрогенизации винилацетилена можно предположить и наличие метилаллена



$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + H_2 \rightarrow CH_3{-}CH{=}C{=}CH_2.$$

Разгонка на колонке Подбильняка углеводородов, выделенных после присоединения одной молекулы водорода к винилацетилену, не дала четких результатов и не показала наличия метилаллена (т. кип. +18°).

Доказательство присутствия метилаллена химическим путем было направлено к выделению его в смеси с бутиленом и дальнейшей гидрогенизации этой смеси.

Дивинил и винилацетилен были удалены с металлическим натрием в одной пробе и малеиновым ангидридом — в другой.

При гидрогенизации выделенных углеводородов с платиновой чернью (0.2 г при 0°) в обоих случаях присоединилось около одной молекулы углеводорода, следовательно, углеводород состоял только из бутилена.

Гидрогенизация с никелем по Зелинскому

Катализатор никель на Al_2O_3 готовился по Зелинскому[1] и восстанавливался непосредственно перед опытом в струе водорода при 280—300°.

[1] B., **57**, 667—669 (*1905*).

Гидрогенизация проводилась пропусканием при определенной температуре через кварцевую трубку с катализатором смеси винилацетилена с водородом в соотношении 1:1 (по объему). Скорость пропускания во всех опытах была принята 50 мл в минуту. Газ подвергался анализу, как было указано ранее. Обследованы температуры: 50, 100 и 200°. Данные приведены в табл. 5.

Таблица 5

Температура опыта (в °С)	Избыточное давление (в мм Hg)	Возврат взятого углеводорода (в %)	Дивинил	Винилацетилен	Бутилен	Предельные
			в % от выделенных углеводородов в газе			
200	+16	24	15	8.5	51.5	27
200	+20	38	14	23.5	46	16.6
200	—20	30	9	30	40	21
100	+100	57	19	56	20	5
100	—60	77	5	50	33	12
50	+100	56	13	84	3	—
50	—60	79	—	92.6	7	—

Из рассмотрения приведенных данных видно, что температура 200° является слишком высокой для данной реакции. Небольшой возврат углеводорода (25—38%) показывает, что реакция идет гораздо глубже, не ограничиваясь только гидрогенизацией. Последнее подтверждалось также заметным отложением угля на катализаторе и тем, что наряду с газом было получено несколько капель жидкости с запахом ароматических и, вероятно, гидроароматических углеводородов. Гидрогенизация при этом не останавливается на дивиниле, а идет далее, вплоть до образования предельного углеводорода. При 100° возврат газа вдвое больше, чем при 200°, но 50% выделенного газа составляет неизменившийся винилацетилен. Гидрогенизация идет также, не останавливаясь, до полного насыщения молекул. При 50° можно считать, что реакция совсем не идет, так как 83—92% выделенного газа составляет неизменив-

шийся винилацетилен. Максимальным выходом дивинила во всех разобранных случаях был выход в 19% от выделенного или 10% от взятого газа.

Гидрогенизация водородом в момент выделения

В германском патенте[1] указывается на гидрогенизацию бутинола водородом in statu nascendi, для чего пользовались омедненной цинковой пылью с водой. Реакция велась при нагревании в колбе с обратно поставленным холодильником. Ввиду того, что винилацетилен в обычных условиях представлял газ, нами опыт проводился в запаянной трубке в условиях комнатной температуры при постоянном встряхивании в течение 30—50 часов.

Количество ZnCu и воды бралось, исходя из навески винилацетилена с расчетом на выделение одной молекулы водорода на молекулу винилацетилена. По окончании реакции продукты гидрогенизации выделялись кипячением. Газ собирался в газометр и подвергался анализу. Потери при выделении газа из реакционной смеси доходили до 20%. В газе было найдено довольно значительное количество дивинила и сравнительно немного винилацетилена, бутиленов, т. е. следующей степени гидрогенизации — 3—4%; в некоторых случаях были найдены и предельные, но не более 1%. Полученные данные сведены в табл. 6.

Дивинил был выделен в виде тетрабромида, последний в неперекристаллизованном виде плавился при 115°. Это говорит за его чистоту.

Из рассмотрения приведенных данных очевидно, что водород в момент выделения действует почти исключительно на тройную связь.

Наличие водорода в выделенном газе и возвращенный винилацетилен говорят за то, что необходимо брать ZnCu в довольно значительном избытке против теории.

[1] Германский патент № 288271, 11 XII 1913.

Таблица 6

№ опытов	Количество взятого катализатора	Продолжительность встряхивания (в часах)	Количество взятого винилацетилена (в г)	Потеря при выделении (в %)	Найдено (в %) от выделенных непредельных	
					дивинила	винилацетилена
1	3 г ZnCu 10 г H_2O	20	2.5	3	80	15.5
2	10 г ZnCu 20 г H_2O	30	5	—	95	Качественная реакция отрицательная
3	15 г ZnCu 18 г H_2O	7	7.5	—	60	Не определялся
4	5 г ZnCu 10 г H_2O	30	1.8	22	70	14.5
5	8 г ZnCu 20 г H_2O	150	4	16	88.7	Качественная реакция положительная
6	5 г ZnCu 11 г H_2O	150	3	15	90	То же

Электролитическая гидрогенизация

Прибор для электролитической гидрогенизации состоял из ванны, двух электродов, заключенных в трубки, и двух газометров. В ванну наливалась вода, слегка подщелоченная содой. Анодом служила платиновая пластинка, а катодом несколько сеток в виде колпачков, надетых на стержень. К катоду подводился винилацетилен через мелкопористый фильтр. Скорость подачи винилацетилена регулировалась в зависимости от скорости выделения водорода с расчетом на некоторый избыток водорода. Винилацетилен проходил через электрод, тесно соприкасаясь с водородом в момент его выделения. Продукты реакции переводились под небольшим разрежением в другой газометр. Плотность тока при электролизе была незначительна — 1—1.5 А. Материал катода имел весьма существенное значение при гидрогенизации. На медной (латунной) сетке хотя и идет сильное выделение водорода, но гидрогенизация совершенно не имеет места. Но та же

сетка, покрытая платиновой чернью, дала очень хорошие результаты. При этом, если платина откладывалась на сетке в виде блестящей металлической поверхности, гидрогенизация шла весьма слабо. Следовательно, платиновая чернь и здесь является катализатором.

Таблица 7

Состав выделенного газа (в %)		Сумма (в %)
дивинил	винилацетилен	
37.1	60.7	97.8
50.0	48.3	98.3
68.8	30.0	98.8
95.8	3.8	99.6
93.5	7.5	101.0

В продуктах гидрогенизации были найдены дивинил и непрореагировавший винилацетилен. Бутиленов и бутана совсем не было обнаружено. Полученные данные сведены в табл. 7.

ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс гидрогенизации винилацетилена с платиновой чернью, палладием с протальбиновокислым натрием (по Паалю) и палладием на никеле по Гинзбергу.

2. С платиновой чернью гидрогенизация двойной и тройной связи идет одновременно с почти одинаковой скоростью.

3. Действие палладия по Паалю и Гинзбергу направлено главным образом на гидрогенизацию тройной связи. Гидрогенизация двойной связи также идет, но с меньшей скоростью.

4. Наличие двойной связи, сопряженной с тройной связью, искажет действие гидрогенизирующего катализатора, направленного на тройную связь.

5. Палладий на никеле по Гинзбергу действует аналогично коллоидному палладию по Паалю.

6. Метилаллен не найден среди продуктов неполной гидрогенизации винилацетилена.

7. Условия гидрогенизации с никелем по Зелинскому при повышенной температуре для получения дивинила из винилацетилена являются неблагоприятными. В этом случае гидрогени-

зация идет до образования предельных, не останавливаясь ни на одной из фаз.

8. Действие водорода в момент выделения направлено почти исключительно на гидрогенизацию тройной связи.

Этод метод может служить методом получения дивинила из винилацетилена.

К. Б. ПИОТРОВСКИЙ

ЗНАЧЕНИЕ РАБОТ С. В. ЛЕБЕДЕВА В РАЗВИТИИ ХИМИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сергей Васильевич Лебедев родился 25(13) июля 1874 г. в г. Люблине. Его отец, Василий Афанасьевич Лебедев, окончив духовную семинарию, сначала исключительно занимался преподаванием, а затем (за несколько лет до рождения сына Сергея) принял сан священника.

Потеряв отца в возрасте восьми лет, Сергей Васильевич с запозданием, только в одиннадцать лет, поступил в Варшавскую гимназию, которую окончил в 1895 г. Его детство и юность проходили в тяжелых материальных условиях. После окончания гимназии Сергей Васильевич поступил на естественное отделение физико-математического факультета Петербургского университета, избрав своей будущей специальностью химию. Хотя в эти годы в числе профессоров Петербургского университета уже не было А. М. Бутлерова и Д. И. Менделеева, которые создали университету славу в развитии и постановке преподавания химических дисциплин, но вся подготовка молодых химиков была проникнута их идеями и осуществлялась замечательными представителями Бутлеровского и Менделеевского направлений в химии.

На первых курсах общую химию читал Д. П. Коновалов, который по праву в одинаковой степени может быть назван как учеником А. М. Бутлерова, так и Д. И. Менделеева. Д. П. Коновалов являлся прекрасным лектором, захватывавшим аудиторию и раз-

вивавшим у своих слушателей любовь и интерес к химии. Его лекции посещались не только студентами естественного отделения, но и многими другими, в учебную программу которых прохождение химии не входило. В эти годы в университете отсутствовал обязательный для студентов курс физической химии и потому в курсе общей химии преподавались все основные теоретические вопросы химии. При чтении курса общей химии Д. П. Коновалов уделял большое внимание вопросам, связанным с практическим применением отдельных разделов химии для нужд промышленности, продолжая в этом вопросе традиции Д. И. Менделеева.

Органическую химию читал Н. А. Меншуткин, который уже в этот период при изложении курса строго и неуклонно проводил идеи и основные положения теории химического строения. Характерной особенностью исследований Н. А. Меншуткина являлось привлечение к разработке вопросов, относящихся к органической химии, методов физической химии, в частности методов изучения скорости химических реакций, которые он предпринял задолго до классических работ Вант-Гаффа и Аррениуса в этой области. Н. А. Меншуткин впервые в истории органической химии экспериментально установил влияние химического строения вещества и среды (растворителя) на скорость процесса. Эти передовые идеи, не нашедшие еще в то время широкого распространения среди химиков-органиков и вместе с тем являющиеся творческим развитием теории химического строения А. М. Бутлерова, были широко использованы Н. А. Меншуткиным при чтении курса органической химии в Петербургском университете в 90-х годах прошлого века.

Начиная с третьего курса, Сергей Васильевич приступил к работе в лаборатории А. Е. Фаворского, являвшегося в то время руководителем кафедры технической химии (которая одновременно являлась и кафедрой аналитической химии). Студенты-дипломанты, выполнявшие свои первые химические исследования в этой лаборатории, проводили их по вопросам, связанным с основным направлением исследований А. Е. Фаворского, — изомеризацией органических соединений. В этой лаборатории Сергей Васильевич приобрел

богатый опыт в области химического эксперимента. Условия работы лаборатории и постановка обучения молодых исследователей в ней особенно благоприятствовали формированию Сергея Васильевича как химика-экспериментатора. Работа в лаборатории А. Е. Фаворского определила на всю жизнь направление его исследований в области непредельных органических соединений. В Лаборатории технической химии им была выполнена дипломная работа на тему „Исследование трихлорметил-*о*-метоксифенилкарбинола", являющаяся логическим продолжением и детализацией работ А. Е. Фаворского и его учеников Ж. И. Иоцича и В. А. Мокиевского.

Таким образом, в стенах Петербургского университета Сергей Васильевич получил фундаментальную теоретическую и практическую подготовку для проведения сложных исследований в области органической химии.

Для исследований С. В. Лебедева в сложной области органической химии непредельных соединений (процессы полимеризации, изомеризации и гидрогенизации) являлись характерными стремление изучить динамику процесса с применением кинетических методов и установить взаимосвязь между структурой непредельного соединения и его реакционной способностью, а также неразрывная связь теоретических исследований с решением практических задач. Для формирования С. В. Лебедева как исследователя имели большое значение прослушанные им в Петербургском университете лекции профессоров Д. П. Коновалова, Н. А. Меншуткина и А. Е. Фаворского.

В 1899 г. за участие в студенческих волнениях Сергей Васильевич был выслан из Петербурга и дипломную работу защитил только в 1900 г. Но не сразу после окончания университета ему представилась возможность проводить свои исследования в области органической химии. Сначала ему пришлось отбывать службу в армии, а затем работать на заводе Жукова и в Комиссии по исследованию рельсовой стали (за проведенные в этой комиссии исследования он совместно с другими участниками работы в 1906 г. был награжден золотой медалью на Международной выставке железнодорожного дела в Милане).

Только в 1902 г. Сергей Васильевич получил место лаборанта в Химической лаборатории Петербургского университета по отделению технической химии. Однако в связи с русско-японской войной С. В. Лебедев вновь призывается в армию, и лишь после возвращения из ее рядов, начиная с 1906 г., он приступает к систематическим исследованиям в области полимеризации — вначале эфиров акриловой кислоты, стирола и бромистого винила, а в конце 1907 г. и, особенно, с начала 1908 г. — к систематическому изучению процесса полимеризации двуэтиленовых углеводородов. Условия для проведения экспериментальных работ в то время у Сергея Васильевича были весьма неблагоприятные, что даже было отмечено при присуждении ему премии в 1914 г. Академией наук за проведенные в эти годы исследования.

В период 1908—1912 гг. Сергей Васильевич выполнил классическое исследование по полимеризации углеводородов ряда дивинила и аллена. Эти исследования были первыми систематическими и поставленными широким планом в столь сложной и одновременно имеющей большое практическое значение области, каковой является полимеризация непредельных углеводородов.

Указанными работами для процесса полимеризации углеводородов ряда дивинила были установлены основные закономерности, которые лежат в основе почти всех современных методов синтеза каучука и многих других высокомолекулярных соединений.

Хотя Сергей Васильевич, начиная эти исследования, ставил основной своей задачей проведение их в первую очередь в широком теоретическом плане, но одновременно он прекрасно сознавал и то значение, которое они могли бы иметь для решения практических задач при разработке промышленного синтеза каучука. Результаты этих исследований, по мере выполнения отдельных разделов и развития их, он докладывал в химическом отделении Русского физико-химического общества, публиковал в виде отдельных статей и, наконец, обобщил в монографии „Исследование в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов“, вышедшей в свет в 1913 г.

На основе этих работ С. В. Лебедев 7 апреля 1913 г. защитил магистерскую диссертацию в Петербургском университете. Его оппонентами при защите были А. Е. Фаворский, В. Е. Тищенко и Л. А. Чугаев, которые дали очень высокую оценку его работе.

После защиты диссертации Сергей Васильевич несколько лет не мог получить кафедры, где он имел бы возможность развивать свои исследования. В то время в России успешное проведение научно-исследовательских работ было связано с необходимостью занимать кафедру в каком-либо высшем учебном заведении, так как только в этих условиях могли проводиться систематические исследования, намеченные их автором; отраслевых или научно-исследовательских лабораторий и институтов в то время в России не существовало.

С. В. Лебедев, продолжая работу в Петербургском университете (где вначале им был прочитан курс „Историческое развитие и современное состояние учения о валентности", а затем — курс „Гетероциклические соединения"), одновременно руководил кафедрами органической химии Психо-неврологического института (1914—1916 гг.) и Женского педагогического института (1915—1922 гг.), но и в этих учебных заведениях необходимых условий для развития его исследований не было. Незадолго до первой мировой войны Сергей Васильевич частично направляет свою работу на решение практических задач, стоящих перед русской химической промышленностью, возглавляя химические исследования в акционерном обществе „Блаугаз". Во время первой мировой войны он проводит ряд исследований, связанных с обороной страны (в частности очень важные в практическом отношении работы по ароматизации нефтяных фракций с целью получения толуола), а также работает в Центральной научно-технической лаборатории Военного ведомства, организованной в 1914 г. Только в конце 1916 г. Сергей Васильевич получает кафедру химии в Военно-медицинской академии, где он смог, наконец, расширить свои исследования.

Кафедра химии Военно-медицинской академии занимает видное и почетное место в истории развития отечественной химии.

Длительное время в ее стенах плодотворно работали Н. Н. Зинин и А. П. Бородин. К моменту прихода С. В. Лебедева на эту кафедру ее лаборатория в силу ряда причин была мало приспособлена для проведения широких исследований в сложной области химии непредельных соединений, являвшейся предметом научных интересов Сергея Васильевича. Несмотря на очень тяжелые условия для организации работ, он с большой энергией взялся за приведение в надлежащий порядок лаборатории и за подбор помощников с необходимыми деловыми качествами и способных к выполнению сложных исследований. В период 1918—1922 гг. научно-исследовательская работа в химических лабораториях страны проводилась в очень незначительных размерах, но и в эти годы Сергей Васильевич не прекращал своей работы; он продолжает развивать свои исследования в области полимеризации, приступив к систематическому исследованию полимеризации этиленовых и ацетиленовых углеводородов, начинает новый цикл исследований в области гидрогенизации непредельных соединений, впоследствии отмеченный Высшим советом народного хозяйства (ВСНХ) первой премией им. Ф. Э. Дзержинского (1930 г.).

После Великой Октябрьской социалистической революции Сергей Васильевич получил возможность не только проводить свои исследования в стенах Лаборатории общей химии Военно-медицинской академии, но и расширить свою деятельность в университете, где с 1925 г. он занимает должность профессора и заведует Лабораторией химической переработки нефти и каменного угля. Здесь под его руководством дипломанты и аспиранты проводят ряд исследований, связанных с переработкой нефти, получением непредельных соединений, их полимеризацией и изомеризацией.

В 1926 г. ВСНХ СССР объявил конкурс на разработку промышленного метода получения синтетического каучука. К этому времени Сергей Васильевич имел богатый опыт, накопленный в результате исследований, связанных как с синтезом исходных мономеров, так и с полимеризацией двуэтиленовых углеводородов. Несмотря на то, что в период объявления указанного конкурса в стране работало много химиков-органиков, область исследований

которых непосредственно примыкала к классу непредельных углеводородов, в конкурсе приняли участие только С. В. Лебедев и Б. В. Бызов (последний вел и ранее работы по синтезу каучука, субсидируемые правительством).

Работы для конкурса Сергей Васильевич проводил в свободное от служебных обязанностей время, без дополнительного финансирования, совместно с небольшой группой сотрудников (7 человек), являвшихся в основном преподавателями Военно-медицинской академии и университета и аспирантами университета.

В качестве исходного мономера для синтеза каучука Сергей Васильевич выбрал дивинил, способность которого при полимеризации давать каучукоподобные продукты была установлена впервые им же в 1910 г.

В начале своих работ 1926—1928 гг. С. В. Лебедев выбрал два пути для получения дивинила: 1) из нефти и 2) из спирта. Но после того как способ получения дивинила из спирта в результате оригинального решения вопроса обеспечил достаточно высокие выходы и стали очевидными преимущества этого способа в простоте технологического оформления процесса, Сергей Васильевич сосредоточил свое внимание именно на нем.

Условия конкурса были очень жесткими для участников как по срокам проведения работ, так и по тем требованиям, которые предъявлялись к представляемым предложениям. Жюри конкурса, председателем которого являлся академик А. Е. Чичибабин, отметило значительность и принципиальную важность достигнутых С. В. Лебедевым и его сотрудниками результатов и признало предложенный способ наиболее интересным и обещающим практический успех. Однако учитывая ряд формальных отступлений от условий конкурса, работа была отмечена только поощрительной премией (премии, объявленные условиями конкурса, никому присуждены не были).

В период 1928—1930 гг. Сергей Васильевич с группой сотрудников продолжил разработку предложенного способа и в очень короткие сроки выдал необходимые данные для проектирования

опытного завода, который был введен в эксплуатацию в декабре 1930 г., а 15 февраля 1931 г. заводом была выпущена первая партия синтетического каучука. В 1931 г. под руководством С. В. Лебедева были выданы необходимые данные для проектирования больших заводов по производству синтетического каучука, строительство которых началось в этом же году. Первый из этих заводов был введен в строй в июле 1932 г. В 1932—1934 гг. Сергей Васильевич руководил не только пуском и освоением этих заводов, но также и освоением синтетического каучука резиновой промышленностью.

В 1929 г. С. В. Лебедев был избран членом-корреспондентом Академии наук СССР, а в 1932 г. ее действительным членом. В эти годы Академия наук переживала коренную перестройку, связанную с большим комплексом мероприятий партии и правительства, проводимых с целью приближения Академии к решению задач, стоящих перед социалистической промышленностью. Как известно, в эти годы проводилась широкая химизация нашей промышленности. Избрание Сергея Васильевича академиком именно в этот период было закономерным, так как он особенно ярко сочетал неразрывную связь теоретических исследований с решением практических задач, имеющих первостепенное значение для молодой еще в то время социалистической промышленности. За короткий промежуток времени пребывания в Академии наук СССР в числе ее действительных членов С. В. Лебедев вел в ее системе активную научную и общественную работу, выступая на общих собраниях и сессиях Академии наук с докладами, принимая участие в ее мероприятиях, направленных на развитие химической промышленности, и осуществляя связь Академии наук с производством. Несмотря на то, что в 1932—1934 гг. Академия наук СССР не имела еще достаточной базы для широких исследований в области химии, он организовал первую в истории Академии наук научно-исследовательскую лабораторию высокомолекулярных соединений, где начал проводить ряд работ, связанных с изучением теоретических вопросов этой важной для современной промышленности области химии. Планируя работу этой

лаборатории на 1933—1937 гг., Сергей Васильевич наметил разработку следующих проблем.

1. Изучение процесса полимеризации непредельных веществ. Кинетика процесса. Влияние внешних условий. Влияние возбудителей химических и физических.

2. Изучение химической природы и физических свойств синтетических каучуков, получаемых из различных материалов и различными способами.

3. Изучение природы находимых в СССР природных разновидностей каучука и гуттаперчи.

4. Нахождение новых веществ, способных при полимеризации образовывать каучукоподобные и технически полезные высокомолекулярные вещества.

Из этого широкого плана намеченных работ С. В. Лебедев приступил [1] к дальнейшему изучению процесса полимеризации дивинила (было намечено изучение структуры растворимой и нерастворимой форм термополимера, полимеризация дивинила металлическим натрием в присутствии аминов, алленовых и ацетиленовых углеводородов, механизм образования димерных форм).

Неожиданная смерть Сергея Васильевича 2 мая 1934 г. прервала его научную и общественную деятельность в тот момент, когда для развития его работ партией и правительством были созданы все условия, а сам Сергей Васильевич находился в расцвете своих творческих сил.

Заслуги Сергея Васильевича Лебедева перед Родиной были высоко оценены партией и правительством. 7 августа 1931 г. постановлением Президиума Центрального Исполнительного Комитета Союза ССР за особо выдающиеся заслуги по разрешению проблемы получения синтетического каучука, имеющей исключительное значение для социалистического строительства Союза ССР, Сергей Васильевич был награжден высшей правительственной наградой — Орденом Ленина.

В проекте речи, которую Сергей Васильевич предполагал произнести при получении Ордена Ленина, он писал: „В начале 1930 г. или несколько ранее правительство решило превратить

достигнутый мною и моими сотрудниками научный успех в базу для создания новой отрасли промышленности. С этого момента и я, и мои сотрудники принимаем непосредственное участие в увлекательном процессе грандиозного развертывания промышленности синтетического каучука и связанных с этой промышленностью других отраслей промышленности и сельского хозяйства.

„Не может подлежать ни малейшему сомнению, что только у нас, в стране строящегося социализма, возможен такой грандиозный творческий размах.

„Участие в этой работе есть награда, так как величайшее счастье — видеть свою мысль превращенной в живое дело такой грандиозности.

„Центральному Исполнительному Комитету угодно было отметить мою работу пожалованием столь высокой награды. Я особенно ценю то, что формула пожалования подчеркивает значение творимого сейчас дела для нарождающегося нового социального строя“ [2].

После смерти С. В. Лебедева советское правительство приняло ряд мероприятий для увековечения его памяти.

В ознаменование заслуг академика Сергея Васильевича Лебедева перед Родиной и в увековечение его памяти 19 января 1935 г. Совет Народных Комиссаров Союза ССР постановил:

1) присвоить Опытному заводу синтетического каучука в Ленинграде (ныне ВНИИСК), где академик С. В. Лебедев разработал в заводском масштабе синтез каучука, имя академика С. В. Лебедева;

2) учредить при Ленинградском государственном университете лабораторию имени академика С. В. Лебедева для исследования высокомолекулярных соединений;

3) учредить две стипендии имени академика С. В. Лебедева для студентов Ленинградского государственного университета;

4) издать сборник научных трудов академика С. В. Лебедева.

24 мая 1944 г. Совет Народных Комиссаров Союза ССР в ознаменование выдающихся научных заслуг академика С. В. Лебедева в связи с 10-летием со дня его смерти постановил:

1) учредить три ежегодных премии имени С. В. Лебедева: одну в 15000 рублей и две по 5000 рублей, присуждаемые за научные работы в области синтетического каучука;

2) установить для наиболее успевающих студентов вузов, специализирующихся в области синтетического каучука, 10 стипендий имени академика С. В. Лебедева.

В 1949 г. Совет Министров СССР в ознаменование 75-летия со дня рождения академика С. В. Лебедева постановил:

1) организовать во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева музей, отражающий историю развития промышленности синтетического каучука и научную деятельность академика С. В. Лебедева.

2) учредить во Всесоюзном научно-исследовательском институте имени академика С. В. Лебедева стипендию его имени для аспирантов института;

3) установить мемориальные доски на здании научно-исследовательского института синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева и на доме № 10г по Нижегородской улице в г. Ленинграде, где он жил;

4) переименовать Нижегородскую улицу в г. Ленинграде в улицу имени академика Лебедева.

* * *

А. Е. Фаворский [3—5] в 1934 г. писал: „Область, на которой в своих работах сосредоточил свое внимание Сергей Васильевич, это обширная область непредельных углеводородов, завещанная нам, русским химикам, творцом теории строения органических соединений и основателем русской химической школы А. М. Бутлеровым“ [4]. И далее: „Все работы Сергея Васильевича отличаются точностью наблюдений, богатством экспериментального материала и строгостью выводов. Все они имеют целью приблизиться к решению основной задачи современной органической химии, заключающейся в том, чтобы познать во всех деталях распределение сродства между атомами, составляющими молекулу органических

соединений, и внести в классическую теорию строения такие дополнения, которые позволили бы изображать строение такими формулами, которые позволили бы заранее предвидеть все свойства и превращения данной молекулы. Полученные Сергеем Васильевичем экспериментальные данные в этом отношении представляют ценнейший материал" [5].

При исследовании химических превращений непредельных соединений Сергей Васильевич особенно подчеркивал [6], что состояние равновесия, в котором они находятся, может быть нарушено внешним толчком: нагревом, освещением, действием потока электронов, влиянием катализаторов и др., в результате чего нестойкие молекулы переходят к новому, более устойчивому состоянию. Сергей Васильевич считал, что эти превращения хотя и зависят от внешних условий, но главным образом обусловлены химической природой непредельного соединения и могут осуществляться тремя различными путями: изомеризацией, распадом (деполимеризацией) и полимеризацией; при переходе нестойких молекул в более стойкие могут протекать одновременно или последовательно все три указанных процесса.

Именно выяснению условий и вскрытию закономерностей перехода „нестойких молекул" к более „стойким формам" были посвящены основные исследования С. В. Лебедева.

Наиболее подробно Сергей Васильевич исследовал процесс полимеризации непредельных соединений, преимущественно углеводородов. Одновременно его внимание было обращено на процессы деполимеризации и изомеризации, часто сопутствующие процессу полимеризации. Наконец, многие его исследования посвящены реакциям присоединения (водорода, брома) к непредельным соединениям, так как они находятся в непосредственной связи с процессом полимеризации, представляющим собой процесс, состоящий из последовательных реакций присоединения.

В годы, когда Сергей Васильевич занимался исследованиями в области непредельных соединений, появилось большое количество его теоретических работ, направленных на выяснение природы этих соединений и особенностей химической связи, обусловли-

вающих их специфические свойства. В результате борьбы различных теоретических взглядов в этот период был заложен тот научный фундамент, который позволил достичь современного понимания природы связи непредельных соединений. Естественно, что в своих работах С. В. Лебедев на различных этапах пользовался теоретическими представлениями, несколько различающимися между собой. В своих исследованиях он широко применял воззрения на природу ненасыщенных соединений, высказываемые Вернером и Чичибабиным, считая их по существу рациональными и в высокой степени плодотворными. Кроме того, Сергей Васильевич применял термин „свободная валентность" в смысле некоторого, не имеющего постоянного значения количества сродства, способного связать один атом или „одновалентную" группу при различных реакциях присоединения. Термин „двойная связь" и ее графическое изображение применялись им для частицы, уже пришедшей в состояние равновесия ([7], стр. 33).[1] Поскольку основным направлением исследований Сергея Васильевича являлось изучение процесса полимеризации, то представляется весьма существенным уточнить формулировку, данную им для характеристики этого процесса.

Наиболее полное определение процесса полимеризации дано Сергеем Васильевичем при защите магистерской диссертации [8] и в статье „О полимеризации. О нестойких молекулах" [6]. При защите диссертации в 1913 г. он говорил: „Явление полимеризации имеет свою длинную историю, измеряемую многими десятилетиями. Понятие полимерии было введено в науку Берцелиусом в 1832 г., после того как Фарадей в светильном газе нашел новое вещество — бутилен, имевший тот же эмпирический состав, но вдвое большую плотность, чем этилен. После этого вещества, имеющие одинаковый элементарный состав, но различный частичный вес, стали называться полимерами. Со временем это понятие несколько изменило свой смысл. В настоящее время полимерными формами мы считаем лишь те, которые генетически между собой связаны. Например, вопрос о том, можно ли считать полиметиленовые углево-

[1] См. также настоящее издание, стр. 42—43.

дороды полимерными формами метилена — нестойкого первого члена ряда, мог бы получить положительный ответ лишь в том случае, если бы была доказана генетическая связь этих веществ между собой подобно тому, как установлена генетическая связь изопрена и дипентена (общим из признаков генетической связи, мне думается, должно служить наличие некоторой равновесной системы между мономерной и полимерной формами). Должна быть доказана наличность полимеризации, т. е. того процесса, который непосредственно ведет к образованию новой формы большего частичного веса“.

В настоящее время наиболее распространенным определением процесса полимеризации является следующее: полимеризацией называют процесс образования нового вещества путем соединения друг с другом при помощи главных валентностей целого числа молекул исходного вещества [9].

Таким образом, в современном определении понятия процесса полимеризации вошли как основные части положения, сформулированные Сергеем Васильевичем в его определении этого процесса. Следует подчеркнуть, что определение, данное Сергеем Васильевичем, является более широким, так как оно охватывает не только процесс полимеризации, но и явления полимерии в целом.

С. В. Лебедев приступил к экспериментальному изучению процессов полимеризации в 1908 г. Первые его исследования были посвящены изучению полимеризации эфиров акриловой кислоты. Они остались неоконченными, и в „Журнале Русского физико-химического общества“ имеется только короткая протокольная заметка о докладе, сделанном им 11 декабря 1908 г. [10].

Изучение архивных материалов показывает, что еще до этой работы Сергей Васильевич провел небольшое, имеющее предварительный характер исследование по полимеризации стирола и бромистого винила. Полимеризацию стирола он изучал главным образом с точки зрения влияния среды на процесс полимеризации. В качестве растворителей для проведения процесса полимеризации стирола были выбраны уксусный альдегид, бензол, ацетон, этиловый спирт, бромистый этил, бромбензол, скипидар, триметилэтилен, уксусная кислота, бромоформ, уксусный эфир, диэтиловый эфир [11].

Изучая полимеризацию бромистого винила, Сергей Васильевич констатировал тормозящее действие пирогаллола и этилового спирта.

Исследовался процесс полимеризации метилового, этилового, пропилового, вторичнопропилового, изобутилового и аллилового эфиров акриловой кислоты. Исследуя процесс полимеризации этилового эфира акриловой кислоты, Сергей Васильевич нашел, что диэтиламин задерживает полимеризацию.

Таким образом, уже в первых своих исследованиях процесса полимеризации Сергей Васильевич ставил перед собой задачи:

1) найти зависимость между химической структурой непредельного соединения и его способностью полимеризоваться;

2) изучить влияние среды и добавок ряда соединений на процесс полимеризации.

Весьма характерным является применение Сергеем Васильевичем в самом начале исследований процесса полимеризации кинетического метода для определения реакционной способности мономера. В этом можно видеть безусловно связь между исследованиями Сергея Васильевича и работами его учителя по Петербургскому университету Н. А. Меншуткина.

Ученики и последователи А. М. Бутлерова, развивая его теорию химического строения и особенно ее раздел о взаимном влиянии атомов в молекуле, установили многочисленные и важные правила для оценки реакционной способности различных соединений. Но многие из этих правил носят чисто качественный характер.

Количественная оценка реакционной способности соединений, имеющих общий структурный признак, но различающихся между собой по составу и характеру заместителей, может быть получена на основе кинетических исследований. Даже и теперь, спустя почти 50 лет после начала исследований С. В. Лебедева в области полимеризации, кинетический метод исследования для количественной оценки реакционной способности еще не нашел должного распространения. Особенно четко на это указывает Н. Н. Семенов в своей монографии „О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности“ [12]:

„Реакционная способность представляет собой в настоящее время чисто качественное понятие. Необходимо строго количественно охарактеризовать реакционную способность, например, путем нахождения константы скоростей соответствующих реакций, их энергий активации и стерических факторов. Иначе говоря, необходимо широко внедрить в органическую химию методы химической кинетики, необходимо слить в одно целое химическую кинетику и учение о реакционной способности".

В период, когда С. В. Лебедев начинал свои исследования в области полимеризации, учение о химической кинетике было далеко от его современного состояния — теоретические положения в этой области были разработаны недостаточно и преимущественно для наиболее простых процессов. Для сравнительного изучения процесса полимеризации различных соединений или представителей одного и того же гомологического ряда кинетический метод до работ С. В. Лебедева не применялся. Кинетический метод исследования требует высокой степени точности и чистоты эксперимента. Эти обстоятельства усложняют проведение эксперимента. Но, как известно, Сергей Васильевич являлся очень искусным экспериментатором и смог даже в начальный период своих исследований проводить их на таком уровне точности, что полученные данные и теперь еще представляют не исчерпанный полностью источник для кинетических обобщений.

8 ноября 1907 г. Сергей Васильевич начал изучение полимеризации углеводородов ряда дивинила, выбрав первым объектом для своих исследований в этой области изопрен [13].

Впоследствии он следующим образом определил задачи, которые ставил перед собой в начале исследований:

„Мои личные исследования ограничены пока классом двуэтиленовых углеводородов. Мой выбор именно этих веществ в качестве материала для исследования был вызван тем, что для них склонность к полимеризации является характерным признаком. Я преследовал две задачи.

„Во-первых, я старался установить влияние структурных признаков на устойчивость частицы и установить строение

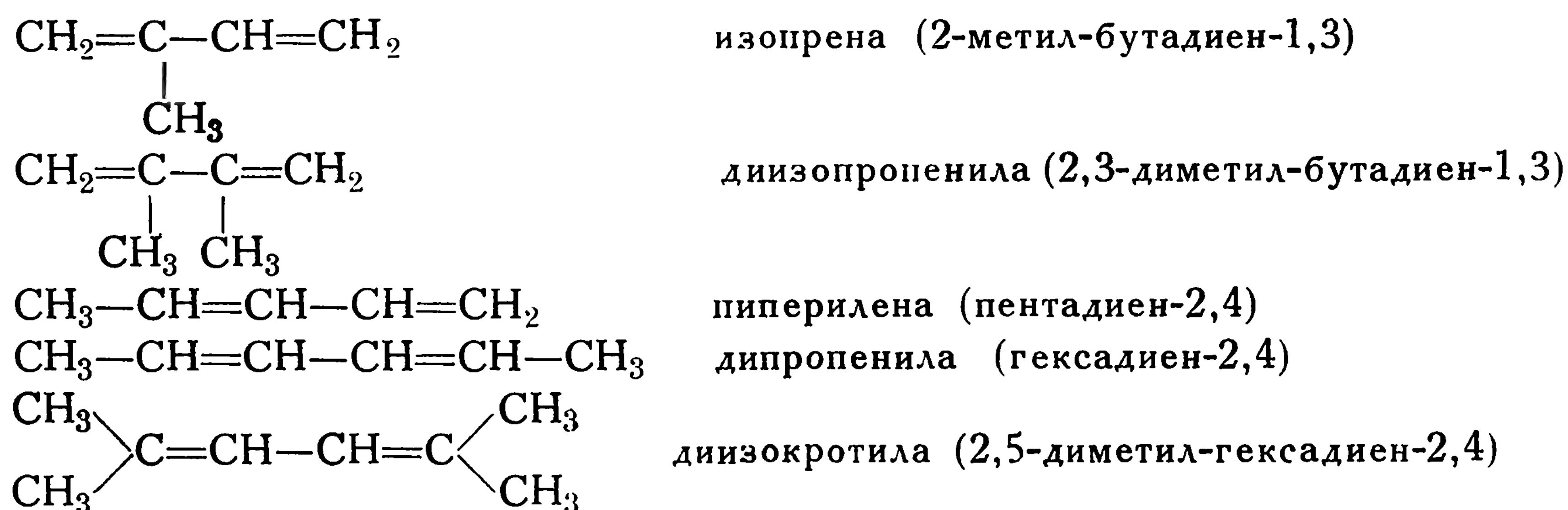
тех форм, в которые складываются частицы при полимеризации.

„Во-вторых, я старался найти генетическую связь между простым веществом и его полимерными формами, т. е. найти такую общую формулу, которая дала бы возможность предсказать строение полимерных частиц“ [8].

Исследование, проведенное С. В. Лебедевым по полимеризации углеводородов с сопряженной системой двойных связей, было первым систематическим исследованием в этой области, и, как уже указывалось, оно было обобщено в монографии „Исследование в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов“, которая в 1914 г. была отмечена Академией наук премией имени Д. Толстого и большой золотой медалью [14].

До работ Сергея Васильевича была установлена способность к полимеризации только нескольких представителей этого ряда углеводородов. Для некоторых из них (изопрен, диизопропенил) была констатирована способность образовывать в результате процесса полимеризации каучукоподобные продукты, для других же была установлена способность уплотняться с образованием циклических продуктов, являющихся димерной формой исходного углеводорода. И. Л. Кондаков, открыв способность диизопропенила при полимеризации превращаться в каучукоподобные продукты, высказал предположение, что и простейший из углеводородов этого ряда — дивинил, а также и другие его производные будут при полимеризации давать такие же полимеры [15]. Но это предположение разделялось не всеми исследователями, работавшими в области полимеризации и пытавшимися решить проблему синтеза каучука. Так, например, Вебер считал, что изомеры диизопропенила (дипропенил и изопропенилпропенил) не будут полимеризоваться в каучукоподобные продукты [16]. Таким образом, экспериментальное доказательство способности различных производных дивинила полимеризоваться с образованием каучукоподобных полимеров имело большое значение в тот момент, когда Сергей Васильевич начинал свои исследования. Следует подчеркнуть, что к этому времени не было экспериментального доказательства способности самого дивинила полимеризоваться.

В своих исследованиях С. В. Лебедев наблюдал полимеризацию 16 углеводородов ряда дивинила. Особенно подробно им было изучено влияние замещения водорода на метильную группу. Он исследовал полимеризацию следующих метильных производных дивинила:



При этом было доказано, что все эти углеводороды дают при полимеризации, с одной стороны, циклические димеры и, с другой стороны, каучукоподобные полимеры. Правда, для некоторых из исследованных углеводородов (например, диизокротила) выбранные Сергеем Васильевичем условия полимеризации не обеспечивали получения каучукоподобных полимеров, но, несмотря на это, было достаточно четко доказано, что и для этих углеводородов могут образоваться наряду с димерными формами полимерные продукты. Сергей Васильевич на основании проведенных исследований пришел к следующим выводам.

1. Способность к полимеризации — общее свойство углеводородов, имеющих сопряженную систему двойных связей. Скорость полимеризации зависит от характера и положения замещающих групп ([7], стр. 13).[1]

2. Процесс полимеризации этих углеводородов идет по двум направлениям — в сторону образования полимера и в сторону образования димерных форм, представляющих собой производные циклогексена, при этом „температура играет весьма важную роль при образовании полимерной и димерной форм. Относительные

[1] См. также настоящее издание, стр. 21.

количества димерной и полимерной форм зависят от температуры нагревания. С повышением температуры количество димера растет, а полимера уменьшается" ([7], стр. 20—21).[1]

3. При постоянной температуре относительные количества димера и полимера остаются постоянными во все время процесса [7].

4. Реакция полимеризации чувствительна к каталитическому воздействию [7]. В частности, Сергей Васильевич впервые экспериментально показал влияние кислорода на ускорение процесса образования полимера. Приводя одновременно наблюдения ряда других исследователей об ускорении образования полимера при введении некоторых веществ в полимеризуемый углеводород, Сергей Васильевич писал: „Количественного значения эти наблюдения не имеют; они указывают лишь на значительное увеличение скорости образования полимера в присутствии некоторых веществ". В настоящее время твердо доказано, что при введении возбудителей в исходный диеновый углеводород можно ускорить процесс образования полимера, а при введении ингибиторов его можно затормозить или полностью прекратить, но путем применения различных химических реагентов нельзя ускорить или подавить процесс образования димерных форм.

При изучении кинетики процесса термополимеризации дивинила[2] С. В. Лебедев с сотрудниками показали, что этот процесс также ускоряется под действием кислорода, причем ускорение процесса относится к образованию не димерных, а полимерных форм. В дальнейшем другими авторами было доказано, что при тщательном удалении кислорода и перекисных соединений из аппаратуры и применяемого для исследования дивинила при термической полимеризации последнего образование высокомолекулярных полимеров не наблюдается, образование же циклического димера наблюдается в тех же количествах, что и в присутствии кислорода [18].

Исследуя полимеризацию углеводородов ряда дивинила, С. В. Лебедев сочетал кинетический метод исследования процесса с изуче-

[1] См. также настоящее издание, стр. 29.

[2] Работа была закончена и опубликована после смерти С. В. Лебедева [17].

нием химической структуры получаемых димерных и полимерных форм, что дало ему возможность установить не только закономерности, связывающие структуру исходного мономера с их реакционноспособностью при процессе полимеризации, но и „найти такую общую формулу, которая дала бы возможность предсказать строение полимерных частиц". Решение этих задач позволило Сергею Васильевичу четко уяснить механизм процесса полимеризации двуэтиленовых углеводородов ряда дивинила. Предложенный механизм процесса и теперь является основой современных представлений в этом вопросе. Было доказано, что процесс полимеризации этих углеводородов может быть изображен следующей схемой:


димер ⇆ мономер ⇄ полимер,

причем равновесия со всеми присущими ему признаками в этой системе нет и она является системой особого рода, показывающей, что процесс полимеризации является в данных температурных условиях необратимым, идущим по двум направлениям — в сторону образования димера и в сторону образования полимера ([7], стр. 30).[1]

Интересными и характерными для теоретических взглядов Сергея Васильевича являются те предпосылки, которые он положил в основу объяснения механизма полимеризации углеводородов. Он считал, что причину изомерных превращений можно искать в неодинаковом изменении величины сродства у различных атомов. В основе всякой „вещественной" изомерии лежит изомерия „динамическая" и новый изомер есть „вещественный" образ нового соотношения сил в частице. Изменение соотношения сил в молекуле непредельного соединения под влиянием изменений внешних условий не обязательно сопровождается „вещественной" изомерией, но может проявиться в изменении направления и скорости процессов присоединения и, в частности, полимеризации. При прочих равных условиях присоединение произойдет в тех „точках частицы", где сила свободного сродства имеет наибольшую величину, хотя в точках с меньшей величиной сродства оно также будет иметь место, но в количествах подчиненных.

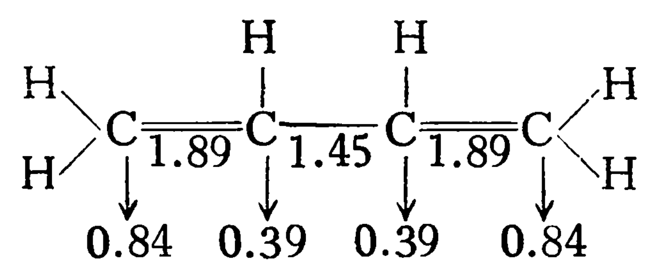
[1] См. также настоящее издание, стр. 39.

Для углеводородов с сопряженной системой двойных связей, по данным Сергея Васильевича, величина сродства имеет в реакциях присоединения наибольшее значение у атомов 1 и 4 ([7], стр. 32).[1]

В настоящее время [12] на основе квантовой химии рассмотрен вопрос об относительной активности молекул с сопряженными связями в реакциях со свободными радикалами.

При этом расчете исходным пунктом служило предположение, что в реакциях присоединения свободных радикалов наиболее активными являются „наименее насыщенные" атомы углерода. В соответствии с этим была введена величина „индекс свободной валентности" (F), характеризующий степень „насыщенности" данного атома. Если в молекуле, имеющей сопряженную систему, индексы свободной валентности для атомов углерода различны, то свободный радикал будет присоединяться к тому углеродному атому, который имеет большее значение индекса F.

Согласно данным расчета по методу молекулярных орбит, для молекулы дивинила получены следующие значения индекса свободной валентности: для первого и четвертого атома углерода 0.84, а для второго и третьего атома углерода 0.39. Порядки связей[2] и индексы свободной валентности для молекулы дивинила будут следующие:



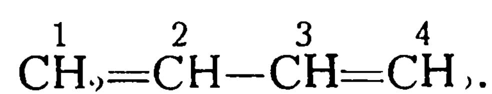
В своих работах Сергей Васильевич подчеркивал ([7], стр. 32),[3] что явления полимеризации принадлежат к той же категории, что

[1] См. также настоящее издание, стр. 42.

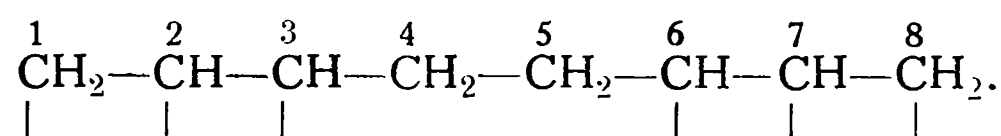
[2] „Порядок связи" является величиной, характеризующей степень отклонения данной связи от простой связи и приблизительно пропорциональной значению электронной плотности в середине расстояния между двумя непосредственно связанными атомами.

[3] См. также настоящее издание, стр. 42.

и процессы присоединения (брома) и при этом присоединение второй молекулы углеводорода может совершаться в положении 1,4 или 3,4 (1,2), но не в положении 2,4:

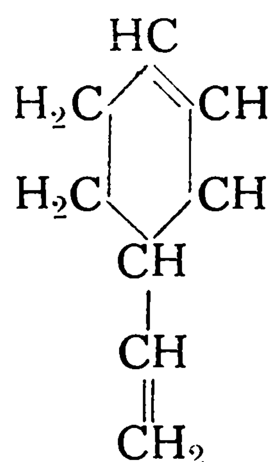


Согласно его взглядам, при полимеризации в первую фазу образуется комплекс, общий для димера и полимера:



Во вторую фазу участие в соединении могут принять атомы C_1 и C_6 (соединение по C_3 и C_8 тождественно с C_1 и C_6 вследствие симметричности комплекса) или C_1 и C_8.

В результате соединения атомов C_1 и C_6 образуется циклический димер. Для дивинила это будет: 1-этенил-циклогексен-3



Строение димерных форм С. В. Лебедевым было доказано экспериментально на примере изучения структуры димеров, полученных при полимеризации дивинила, изопрена и диизопропенила. При полимеризации симметрично построенных углеводородов по схеме, предложенной С. В. Лебедевым, может получиться только один шестичленный циклический димер, а при полимеризации несимметричных углеводородов их может образоваться четыре.

При экспериментальной проверке этих положений Сергей Васильевич доказал, что при полимеризации симметричных производных (например, дивинила, диизопропенила) образуется только один

димер указанного строения. При полимеризации несимметричного производного (изопрена) он выделил и охарактеризовал два шестичленных циклических димера (дипентен и 1,3-диметил-3-этенилциклогексен-6).

Упрощение процесса по характеру образующихся димеров при полимеризации несимметричных производных дивинила Сергей Васильевич объяснял полярностью молекулы, вызывающей определенную ориентацию мономера при возникновении парного комплекса ([7], стр. 36).[1]

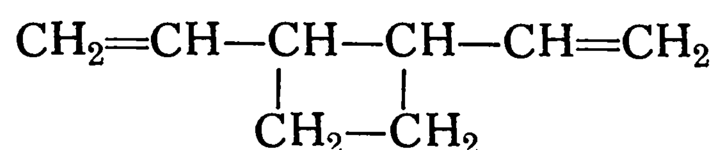
При обсуждении вопроса об образовании кольчатых систем в процессе полимеризации он писал: „...при полимеризации веществ типа дивинила мыслимо образование четырехчленного кольца (насыщение свободных валентностей 1 и 2 у каждой частицы), шестичленного (утилизация сродства 1 и 2 одной частицы и 1 и 4 другой), восьмичленного (у обеих частиц 1,4); наконец, путем утилизации сродства 1 и 4 мыслимо образование кольца из любого числа молекул; в этом случае число членов кольца должно быть кратным четырем“ ([7], стр. 5).[2] Констатировав образование шестичленного кольца как общее правило при димеризации углеводородов ряда дивинила, Сергей Васильевич считал возможным в определенных условиях образование четырехчленных и восьмичленных циклических димеров. При дальнейшем изложении взглядов на механизм образования димерных и полимерных форм он вновь указывает на возможность образования восьмичленного циклического димера ([7], стр. 34).[3]

Сравнительно недавно было экспериментально доказано, что при полимеризации углеводородов ряда дивинила и их производных образуются четырех- и восьмичленные циклические димерные формы. Вначале был получен [20] восьмичленный циклический димер для хлоропрена, который имеет структуру дихлороктадиена-1,5. В дальнейшем димер подобного строения был выделен и при термополимеризации дивинила Циглером [21], который получил его

[1] См. также настоящее издание, стр. 46.
[2] Там же, стр. 13—14.
[3] Там же, стр. 43.

в количествах 2.2, 3.9, 7.4 и 10.6% (соответственно при температурах 20, 150, 200 и 270°) от общего количества димера. Этот димер кипит на 22° выше, чем шестичленный димер — 1-этенил-циклогексен-3. В своей работе Циглер несколько раз указывает, что этот димер был найден ранее „русскими исследователями“ — Лебедевым и Сергиенко, которые нашли его в очень небольших количествах и приписали ему формулу также этенил-циклогексена, изомерного 1-этенил-циклогексену-3 по признаку расположения двойных связей. Незадолго до смерти С. В. Лебедев поручил аспиранту Академии наук СССР С. Р. Сергиенко исследовать однородность димера дивинила. Указанное исследование было закончено и опубликовано после смерти Сергея Васильевича [22]. Этой работой было установлено, что димер, полученный термополимеризацией дивинила при 150°, неоднороден. Из продуктов полимеризации был выделен углеводород, имеющий формулу C_8H_{12}, по своим константам отличающийся от 1-этенил-циклогексена-3 и близкий, как считает Циглер, к циклооктадиену-1,5.

В дальнейшем [23] в продуктах термической димеризации дивинила был найден и четырехчленный циклический димер — транс-1,2-ди-винил-циклобутан



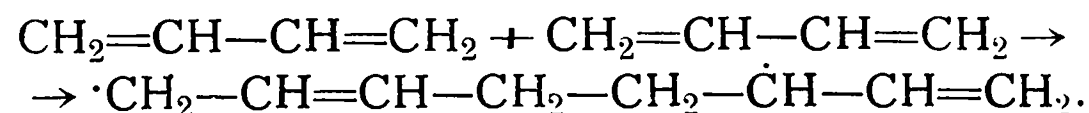
Общую схему образования шестичленных циклических димеров Сергей Васильевич еще в ранних своих работах рассматривал как утилизацию сродства 1,2 одной молекулы углеводорода с сопряженной системой двойных связей и сродства 1,4 другой такой же молекулы.

В настоящее время широкое распространение нашла реакция, которая получила название диенового синтеза (иногда эта реакция в литературе называется синтезом Дильса-Альдера). Этот синтез [24] заключается в присоединении веществ, содержащих двойную или тройную связь (обычно активированную дополнительной ненасыщенностью в α- или β-положении), в положение 1,4 к сопряженным

диеновым системам с образованием гидроароматических колец. Диеновый синтез осуществлен для очень большого количества соединений и позволяет получать различные вещества, которые ранее были малодоступны. Многообразие синтезов на основе этих реакций было впервые установлено работами Дильса и Альдера в 1929 г.

Б. А. Арбузов [25] и К. А. Кочешков [24] отмечают, что С. В. Лебедев в 1913 г. в совершенно ясной форме изложил принципы образования димерных форм диенов, вполне отвечающие представлениям диенового синтеза, и свои положения подтвердил на ряде примеров. В частности, он приписал димеру циклопентадиена правильное строение, которое было установлено, исходя из принципов диенового синтеза, Альдером 19 лет спустя.

Взгляды С. В. Лебедева на механизм образования шестичленных циклических димерных форм углеводородов ряда дивинила в настоящее время не только не устарели, но приобрели еще более широкое значение и распространение вследствие своей аналогии с реакциями диенового синтеза. Н. Н. Семенов ([12], стр. 249—251), рассматривая подобные реакции, высказывал сомнения в том, что эти процессы представляют собой простое непосредственное присоединение двух молекул. Он считает возможным, что первичный процесс связан с образованием бирадикала аналогично образованию бирадикала $\cdot CH_2-CH_2-CH_2-CH_2^{\cdot}$ при взаимодействии двух молекул этилена. В случае дивинила бирадикал может получаться по следующей реакции:



$$CH_2{=}CH-CH{=}CH_2 + CH_2{=}CH-CH{=}CH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow \cdot CH_2-CH{=}CH-CH_2-CH_2-\dot{C}H-CH{=}CH_2.$$

Получившийся бирадикал очень легко с малой энергией активации образует цикл. Стадия образования цикла является экзотермической, в которой выделяется вся теплота брутто реакции. Таким образом, скорость циклизации определяется скоростью первичного процесса образования бирадикала. Поэтому процесс димеризации, протекающий значительно быстрее, чем процесс полимеризации, препятствует образованию полимера.

Эта трактовка механизма реакции очень близка ранее описанным представлениям С. В. Лебедева, высказанным еще в 1910—1913 гг.

Далее Н. Н. Семенов считает, что в присутствии различных ускорителей полимеризации, например перекисей, радикалы, образующиеся при их распаде, реагируя с дивинилом, образуют монорадикалы, неспособные к циклизации, и поэтому в этих условиях при низких температурах идет полимеризация.

С. В. Лебедев в 1910—1913 гг. предложил механизм образования полимерных форм, который находится в полном соответствии с современными представлениями о цепном механизме подобных процессов.

Надо иметь в виду, что в тот период, когда С. В. Лебедевым проводились основные исследования процесса полимеризации двуэтиленовых углеводородов, теория цепных реакций не была еще разработана. Н. Н. Семенов, один из авторов этой теории, указывает [26], что представления о цепи реакций впервые появились в 1913 г. в работе Боденштейна в применении к фотохимической реакции образования HCl. На протяжении последующих десяти лет эти представления встречались попрежнему в области фотохимии.

Вопрос о распространении теории цепных реакций на процесс полимеризации практически встал в 1929—1932 гг. ([26], стр. 249—251).

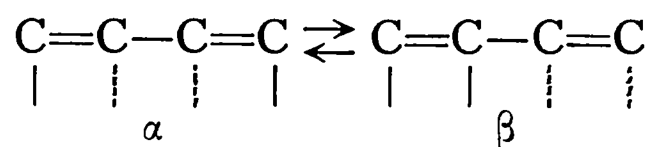
Как известно, в настоящее время процесс полимеризации непредельных соединений рассматривается как цепная реакция, протекающая через три основные стадии: а) образование активного центра, б) рост цепи, в) обрыв цепи.

С. В. Лебедев в 1910—1913 гг., в тот период, когда еще не появились работы Боденштейна, Семенова и других исследователей в области теории цепных реакций, с замечательной наблюдательностью и интуицией исследователя предложил механизм реакции полимеризации углеводородов ряда дивинила, который, как уже было указано, в полной мере согласуется с современными нам представлениями об этом процессе.

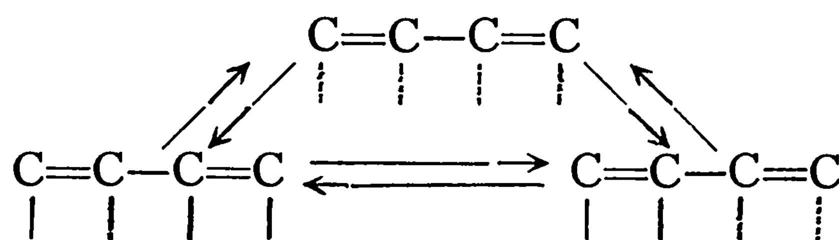
Интересной является обнаруженная в архиве С. В. Лебедева его личная запись, относящаяся к 12 октября 1910 г. [27]:

„Сегодня вышел первый отдел моей работы (Ж., 1910, стр. 949—961).

„Просмотрев ее, я вспомнил те соображения, которые у меня были летом, когда я писал статью. Равновесие двух форм



может замкнуться в круг недеятельной третьей формой

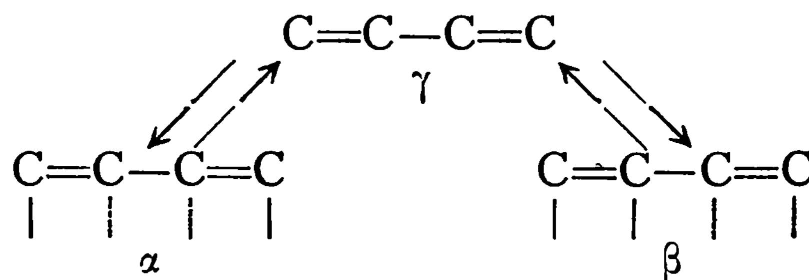


„Это представление имеет следующие преимущества.

„1. Постоянство соотношения между ди- и полимером независимо от продолжительности процесса. Аналогию с этим явлением я вижу в образовании из урана радия и актиния. По соображениям Содди этот распад может итти одновременно и тогда отношение между количествами Ra и Act должно быть постоянным.

„Болтвуд находит, что при равновесии в урановом препарате радия всегда в 7 раз больше актиния [Soddy, Phil. Mag., (6) 18, 799] [Ж., 42, 116]. Найдутся, вероятно, и другие аналогии более «химического» характера.

„2. По прежней схеме возникает затруднение при представлении о скорости взаимного перехода $\alpha \rightleftarrows \beta$ и двух процессов полимеризации (ди- и полимеризация). (На долю которого приходится длительность). При новой схеме, в особенности если считать возможным взаимные переходы $\alpha \rightleftarrows \beta$ только через недеятельную форму



весь процесс представляется очень понятным. Тогда процесс перехода формы γ в α и β течет одновременно и требует определен-

ного времени; процессы же полимеризации текут практически моментально (одномолекулярный тип)".

При рассмотрении механизма образования полимерных форм С. В. Лебедев выделял следующие стадии процесса.

1. „При полимеризации в первую фазу образуется комплекс, общий димеру и полимеру" ([7], стр. 33).[1]

В настоящее время доказано, что при тщательном удалении кислорода и перекисей из мономера и аппаратуры практически полностью подавляется процесс образования полимерных форм и имеет место только образование димера [20]. По современным представлениям возбудитель полимеризации распадается на свободные радикалы, которые, реагируя с мономером, образуют монорадикалы



$$R^{\cdot} + M \rightarrow R - M^{\cdot},$$

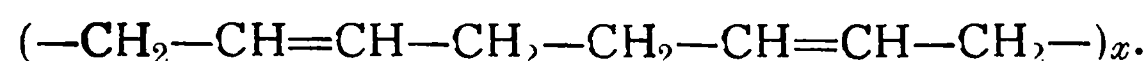
неспособные к циклизации, и потому реакция направляется в сторону образования высокомолекулярных продуктов. Представления о свойствах и реакционной способности свободных радикалов в период проведения рассматриваемых работ только еще формировались. В 1900—1906 гг. Гомберг установил распад гексафенилэтана на два свободных радикала — трифенилметил [28]. Монография А. Е. Чичибабина „Исследование по вопросу о трехатомном углероде и о строении простейших окрашенных производных трифенилметана", являющаяся этапной в развитии химии свободных радикалов, вышла в свет только в 1912 г., а свободные радикалы жирного ряда впервые были получены в 1929 г. Панетом и Гофендицем [28].

Естественно, что при таком состоянии вопроса в 1910—1913 гг. Сергей Васильевич не мог развивать представлений об образовании активных центров полимеризации через стадию свободных радикалов. Вместе с тем представления С. В. Лебедева об активном парном комплексе являются в своей сущности допущением, что процесс полимеризации идет через свободные радикалы. Даже

[1] См. также настоящее издание, стр. 43.

возражения кинетического порядка о большей вероятности процесса циклизации бирадикала не могут служить окончательным доводом для полного исключения механизма реакции образования полимера через стадию бирадикала, так как после присоединения к нему молекулы мономера вероятность циклизации уже практически исключается и дальнейший рост цепи аналогичен схеме, предусматривающей первичное образование монорадикала.

2. Следующую стадию процесса — рост цепи — Сергей Васильевич представлял как „постепенное усложнение образовавшегося парного комплекса", причем он считал, что „путем соединения нескольких комплексов" образуется „цепь из неизвестного числа звеньев" ([7], стр. 34)[1]



$$(-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-)_x.$$

Таким образом, рост цепи рассматривался С. В. Лебедевым как ряд последовательных реакций присоединения, что находится в полном соответствии с современными представлениями, по которым реакция полимеризации рассматривается как частный случай реакции присоединения свободных радикалов по кратной связи ([12], стр. 7).

3. Последнюю стадию процесса, обрыв цепи, Сергей Васильевич рассматривал как процесс циклизации: „Нарастание цепи продолжается до некоторого предела, когда, вероятно, наступает ее замыкание, и конструирование цепи заканчивается. К сожалению, мы пока не располагаем данными, которые позволили бы судить о том, когда этот предел наступает и изменяется ли он с температурой" ([7], стр. 45—46).[2]

В настоящее время обрыв цепи за счет циклизации считается мало возможным, наиболее вероятным признается обрыв цепи за счет рекомбинации радикалов или реакции растущей цепи с примесями (возможен также обрыв цепи за счет дезактивации при соуда-

---

[1] См. также настоящее издание, стр. 43.

[2] Там же, стр. 57.

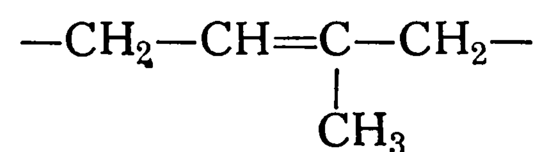
рении со стенкой сосуда). Во взглядах Сергея Васильевича на обрыв цепи наиболее важным является то, что этот процесс он объяснял специфичностью роста самой цепи, обусловливающим на концах цепи наличие свободных (ненасыщенных) валентностей. Одновременно с исследованиями С. В. Лебедева проводили работы в этой же области Кондаков, Гарриес, Остромысленский. В работах этих исследователей выдвигался иной механизм процесса полимеризации, в основу которого было положено предположение, что образование полимерных форм идет через димерные и последующие низкомолекулярные формы с открытой цепью; при этом предполагалось, что каждая последующая стадия совершается за счет присоединения молекулы мономера с одновременной миграцией водорода от одного углеродного атома к другому.

Эти гипотезы не дают возможности объяснить все особенности процесса полимеризации как цепного процесса и не находятся в соответствии с экспериментальными данными по изучению структуры образующихся полимерных форм. Именно благодаря установлению химической структуры димерных и полимерных форм С. В. Лебедеву удалось предложить наиболее правильный механизм образования этих форм, который находился в соответствии не только с существовавшими в тот период теоретическими воззрениями в области химии высокомолекулярных соединений, но и отвечал дальнейшему их развитию.

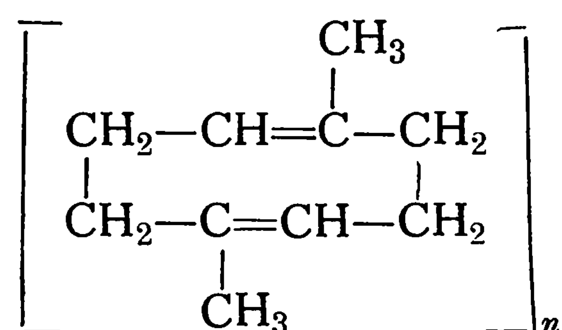
Изучение химической структуры полимерных форм даже и в настоящее время является сложным и трудоемким, а имеющиеся в нашем распоряжении методы не дают возможности полностью выяснить все детали химической структуры полимеров. За последнее время в литературе появилось большое количество работ, посвященных выяснению структуры высокополимеров, с привлечением физических методов (главным образом спектроскопических) для решения этого вопроса. Единственным химическим методом, позволяющим судить достаточно полно о структуре полимеров углеводородов ряда дивинила, является метод озонолиза.

Этот метод был предложен и применен для изучения структуры натурального каучука Гарриесом в 1904—1905 гг. [29]. На основе

изучения продуктов озонирования натурального каучука Гарриес установил, что его молекула построена из изопентеновых групп

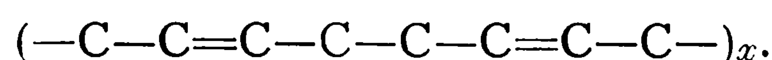


и молекула каучука является полимером диметилциклооктадиена



принимая, что такие кольца соединены между собой непрочно и что эта связь нарушается при действии озона.

Приступив к исследованию структуры полимерных форм углеводородов ряда дивинила, С. В. Лебедев сначала по аналогии принял для них указанное выше строение, но затем экспериментальные факты заставили его отказаться от формулы Гарриеса, а анализ полученных данных и сопоставление их с опубликованными работами привели его к выводу о целесообразности принять следующее обозначение для полимера углеводородов ряда дивинила:



Сергей Васильевич считал при этом, что им установлено лишь строение основного звена полимера, формулу же строения молекулы полимера в целом он считал неизвестной и полагал, что необнаруженные „изомеры" полимеров также возникают, но наличие их не установлено вследствие недостаточной чувствительности применяемых для этой цели реакций ([7], стр. 35, 38, 41).[1]

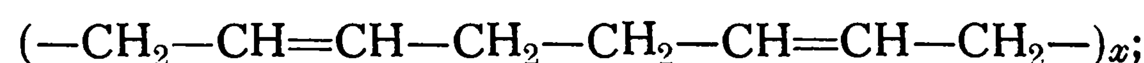
Принимая для полимера формулу, в которой молекулы мономера соединены между собой в положении 1,4, Сергей Васильевич ясно представлял недостаточную полноту такого обозначения структуры полимера. Имея в виду явления изомеризации, он считал, что про-

[1] См. также настоящее издание, стр. 44, 48, 52.

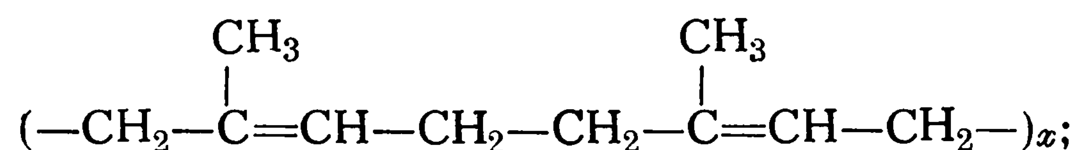
стой в сущности процесс полимеризации может осложняться теми изменениями, которые испытывает мономерная частица в период, предшествующий полимеризации, и теми процессами, которые происходят в полимерной частице после ее образования ([7], стр. 6).[1]

Применяя метод озонолиза для исследования полимеров дивинила, изопрена и диизопропенила, Сергей Васильевич дал следующие структуры для полимеров:

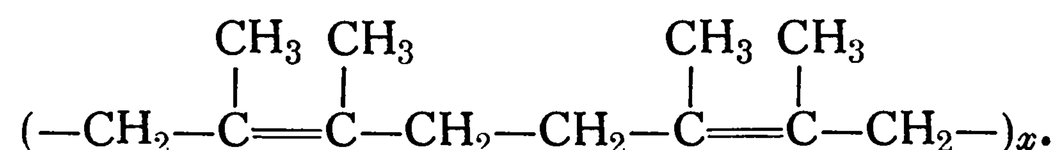
а) дивинила



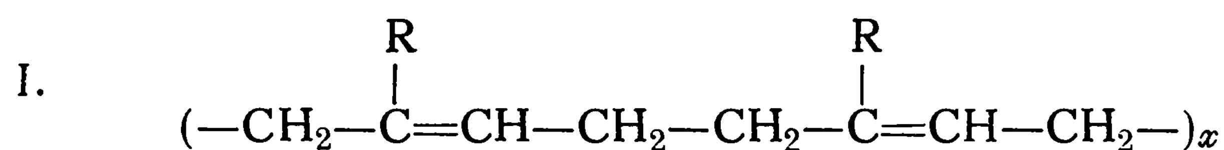
б) изопрена



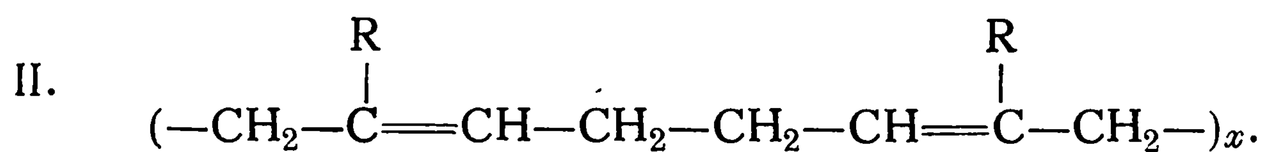
в) диизопропенила



Исходя из своих теоретических представлений о механизме процесса полимеризации, С. В. Лебедев считал возможным для несимметрично построенных углеводородов ряда дивинила (в частности для изопрена) образование двух, различающихся между собой по структуре полимеров, построенных по признаку 1,4 присоединения:

I. 

и

II. 

[1] Там же, стр. 14—15.

Как известно, это различие в современной литературе рассматривается как разновидность 1,4 присоединения — „голова к хвосту" и „хвост к хвосту".

Для выяснения наличия этих видов присоединения Сергей Васильевич провел специальное исследование продуктов разложения озонидов. Полимер, построенный по схеме I, в этом случае должен был дать левулиновый альдегид и его производные (перекись и кислоту). Полимер, построенный по схеме II, должен дать ацетонилацетон и янтарный диальдегид. В продуктах разложения озонидов был обнаружен левулиновый альдегид, а ацетонилацетона найдено не было. Исходя из этого, был сделан вывод, что полимер, построенный по схеме II, в продуктах полимеризации изопрена отсутствует (хотя Сергей Васильевич и считал весьма вероятным его образование в небольших количествах, которые не могли быть обнаружены из-за недостаточной чувствительности реакций, применяемых для анализа). Причину образования полимера по схеме I он видел в полярности молекулы мономера ([7], стр. 35—36).[1]

Как уже указывалось, в настоящее время химическая структура полимеров углеводородов ряда дивинила изучена значительно более подробно. В качестве примера приведем некоторые данные А. И. Якубчик по исследованию химической структуры полимеров дивинила, начатому еще при жизни С. В. Лебедева и по его предложению [30]. Этими работами установлено:

1) полимеры дивинила содержат звенья с внешней $\left(\begin{array}{l}—CH_2—CH— \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH{=}CH_2\end{array}\right)$ и внутренней $(—CH_2—CH{=}CH—CH_2)$ двойными связями;

2) макромолекулы дивиниловых полимеров имеют участки, в которых эти звенья чередуются в следующем порядке:

а) 1,4—1,4,

б) 1,4—(1,2)—1,4,

в) 1,4—$(1,2)_2$—1,4;

---

[1] См. также настоящее издание, стр. 45—46.

3) величина различных участков в макромолекулах дивиниловых полимеров зависит от условий полимеризации.

В настоящее время остался не выясненным характер разветвлений и сшиваний в макромолекуле полимеров дивинила. Только в одном случае было получено указание на присутствие в дивиниловом полимере разветвлений.

В табл. 1 приведены данные по химическому строению некоторых полимеров дивинила.

Таблица 1

Химическое строение некоторых полимеров дивинила; по данным А. И. Якубчик [30]

Условия получения полимера	% звеньев		% углеродного скелета в участках			% изученного углеродного скелета полимера
	1,2	1,4	1,4—1,4	1,4—(1,2)—1,4	1,4—$(1,2)_2$—1,4	
Автополимер . . .	22.5	72.6	57.3	24.2	9.6	91.1
Термополимер — растворимая форма. Температура полимеризации 90°	22.2	57.4	44.8	17.8	4.4	67.0
Термополимер — нерастворимая форма. Температура полимеризации 130° . . .	27.0	56.3	43.6	16.5	5.3	65.4

Сергей Васильевич при изучении полимеризации углеводородов ряда дивинила, так же как в своих первых исследованиях по полимеризации эфиров акриловой кислоты, широко применял кинетический метод для определения реакционной способности этих соединений в зависимости от их химического строения. В результате этих работ были установлены фундаментальные правила зависимости между строением исходного углеводорода и его реакционной способностью в процессах полимеризации, сформулированные следующим образом:

„I. В рядах изомеров при перемещении заместителей от крайних атомов сопряженной системы к средним скорость полимеризации возрастает, при обратном перемещении она убывает.

„II. Образование кольца цепью, имеющей сопряженную систему, повышает скорость полимеризации.

„III. В гомологическом ряду увеличение массы заместителей при средних атомах сопряженной системы повышает, а при увеличении при крайних атомах понижает скорость полимеризации, если нагревание вести при соответствующих температурах" ([7], стр. 160—162).[1]

Эти закономерности были установлены для ряда углеводородов, в котором заместителями были радикалы жирного ряда.

При полимеризации 1-фенил-бутадиена-1,3 было констатировано, что этот углеводород стоит особняком и, „хотя заместитель находится у крайнего атома сопряженной системы, скорость полимеризации оказывается сильно повышенной" ([7], стр. 162).[2]

Необходимо иметь в виду, что в момент проведения этих исследований методы синтеза углеводородов ряда дивинила были разработаны недостаточно. В литературе были описаны методы получения отдельных представителей этого ряда; способов, позволяющих синтезировать различные производные единым общим методом, предложено не было. Способов, позволяющих синтезировать фенильные производные, как раз было описано очень мало, и потому из их числа С. В. Лебедевым был исследован только указанный углеводород как наиболее доступный в то время. В дальнейшем Уитби [31] провел исследование полимеризации фенил-бутадиенов, различных по характеру замещения, как по количеству фенильных групп, так и по их местоположению в системе C=C—C=C. Многие из этих соединений оказались в выбранных Уитби условиях неспособными к полимеризации, некоторые из них давали только димерные формы, а полимерные формы были получены только для соединений 2-фенил-бутадиен-2,3 и 2,3-дифенил-бутадиен-1,3 (1-фенил-бутадиен-1,3 исследован не был). Кинетических данных, позволяющих сравнить отно-

---

[1] См. также настоящее издание, стр. 178.

[2] Там же, стр. 176—178.

сительную скорость полимеризации различных фенильных производных, автор не приводит, но вместе с тем приводимые им наблюдения позволяют считать, что и в этом ряду закономерности С. В. Лебедева остаются в силе, но, возможно, скорость процесса для фенил-производных по сравнению с метил-производными того же характера замещения выше.

С. В. Лебедев указанные закономерности установил в те годы, когда теория кинетики химических реакций была еще в стадии становления. Спустя 20 лет после опубликования этих работ Е. Н. Гапон, используя в основном экспериментальные данные и теоретические взгляды С. В. Лебедева по полимеризации углеводородов ряда дивинила и аллена, на основе развившейся теории кинетики химических реакций произвел соответствующие расчеты для этих процессов и объектов исследований. При этом оказалось, что точность эксперимента в работах Сергея Васильевича была настолько высокой, что позволила произвести расчеты для определения константы реакции, о чем и говорит Гапон в одной из своих статей [32].

Анализируя работы С. В. Лебедева, Гапон [33] указывает на количественные законы, установленные им, и называет их формулировками принципа, который имеет фундаментальное значение для выяснения кинетики процесса полимеризации. Далее Гапон дает общую формулировку законам С. В. Лебедева и их математическое выражение, основываясь только на работах автора этих законов. Дополнив данные С. В. Лебедева некоторыми опытами по полимеризации изопрена, диизопропенила и мирцена, Гапон дает сводную таблицу, в которой собраны константы скорости полимеризации углеводородов ряда дивинила.

В табл. 2 приведены данные Гапона [34], дополненные значениями константы скорости полимеризации дивинила из статьи С. В. Лебедева с сотрудниками [17].

В заключение Гапон опубликовал статью „О закономерностях в скоростях полимеризации углеводородов ряда дивинила и аллена“ [35], где на основании экспериментальных данных С. В. Лебедева дает 22 закономерности, наблюдаемые при полимеризации

Таблица 2

Константы скорости полимеризации углеводородов ряда дивинила

№ п/п	Название углеводорода	Автор исследо . .	K 10^4 при 150°	Примечание
1	Дивинил	Лебедев с сотрудниками	1.4	
2	Изопрен	Лебедев	39.62	3.24 при 113°
	Изопрен	Гапон	39.183	2.57 при 110°
3	Диизопропенил	Лебедев	6.97	
	Диизопропенил	Гапон	6.641	
4	Мирцен	Лебедев	51.27	
	Мирцен	Гапон	57.80	
5	Пиперилен	Лебедев	5.5	
6	Диметилизопрен	Мережковский	0.86	
7	Гексадиен	Лебедев	1.42	
8	Диизокротил	Лебедев	—	0.64 при 240°
9	Циклопентадиен	Лебедев, Истобе	5000	При 130°
10	1-Фенилбутадиен- ,	Лебедев	12.5	
11	Низкокипящий димер несимметричного диметилаллена	Лебедев	71.43	
12	Средний димер несимметричного диметилаллена	Лебедев	0.71	
13	Высококипящий димер несимметричного диметилаллена	Лебедев	0.02	
14	Циклогексадиен	Лебедев	6.37	

этих углеводородов. Основные из этих закономерностей были сформулированы самим Сергеем Васильевичем, но вместе с тем некоторые из приведенных Гапоном были вскрыты последним в результате собственных расчетов. Следует отметить, что ряд закономерностей, постулируемых Гапоном на основе расчетных данных, в настоящее время является дискуссионным. В дальнейшем Уитби [31], Карозерс [36] и ряд других исследователей показали, что закономерности, установленные С. В. Лебедевым, распространяются не только на другие углеводороды ряда дивинила (с раз-

личными заместителями), но и на галоидопроизводные этих углеводородов. Таким образом, эти закономерности приобрели еще большее значение и вошли во многие руководства по вопросам полимеризации в качестве основных закономерностей, позволяющих в исследовательской и практической работе, опираясь на них, решать сложные вопросы. С сожалением приходится констатировать, что в ряде руководств установление этих закономерностей приписывается Карозерсу, который опубликовал свою статью более чем на 20 лет позже С. В. Лебедева.

После изучения процесса полимеризации углеводородов ряда дивинила Сергей Васильевич приступил к исследованию полимеризации аллена и его производных. Если исследования в области полимеризации углеводородов, имеющих сопряженную систему двойных связей, были и в дальнейшем предметом многочисленных исследований, то вопрос полимеризации алленовых углеводородов до сих пор не нашел должного развития. Наблюдения за полимеризацией этих углеводородов производились не как самостоятельные исследования, а как сопутствующие исследованиям, связанным с синтезом и изучением некоторых реакций этих углеводородов (например, их изомеризации). В обстоятельной сводке о полимеризационной способности различных ненасыщенных соединений, приведенной в книге В. В. Коршака „Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений", из общего числа 745 различных соединений указано только четыре углеводорода ряда аллена, при этом для оценки их реакционной способности использованы только работы С. В. Лебедева. Таким образом, на протяжении свыше 40 лет эти работы являются единственным источником, на основе которого можно судить о характере и закономерностях процесса полимеризации алленовых углеводородов. Сразу же после опубликования эти исследования были высоко оценены в химической литературе; так, например, Л. А. Чугаев в своей обзорной статье „О неустойчивых органических соединениях" их особо выделил, назвав превосходными [37]. При выполнении их Сергей Васильевич встретился с большими экспериментальными трудностями. Первая трудность заключалась в сложности синтеза объектов исследова-

ния, которые и в настоящее время являются малодоступными. Затем эти углеводороды склонны изомеризоваться, как показал С. В. Лебедев, даже при сравнительно невысоких температурах. Наконец, изучение механизма процесса их полимеризации осложняется тем, что димерные формы, являясь соединениями с сопряженной системой двойных связей, полимеризуются по механизму, присущему углеводородам ряда дивинила, и потому выяснение механизма полимеризации самих алленовых углеводородов очень затруднено.

До работ Сергея Васильевича процесс полимеризации для этого ряда был сравнительно достоверно описан только для несимметричного диметилаллена.

В самом начале очерка о полимеризации углеводородов ряда аллена С. В. Лебедев отмечает отличие этого процесса от процесса полимеризации углеводородов ряда дивинила, заключающееся в следующем:

1) полимерные формы алленовых углеводородов принадлежат к производным циклобутана;

2) алленовые углеводороды дают непрерывный ряд форм от димера до гексамера (для случая полимеризации углеводородов ряда дивинила процесс полимеризации идет в сторону образования димера и полимеров высокого молекулярного веса).

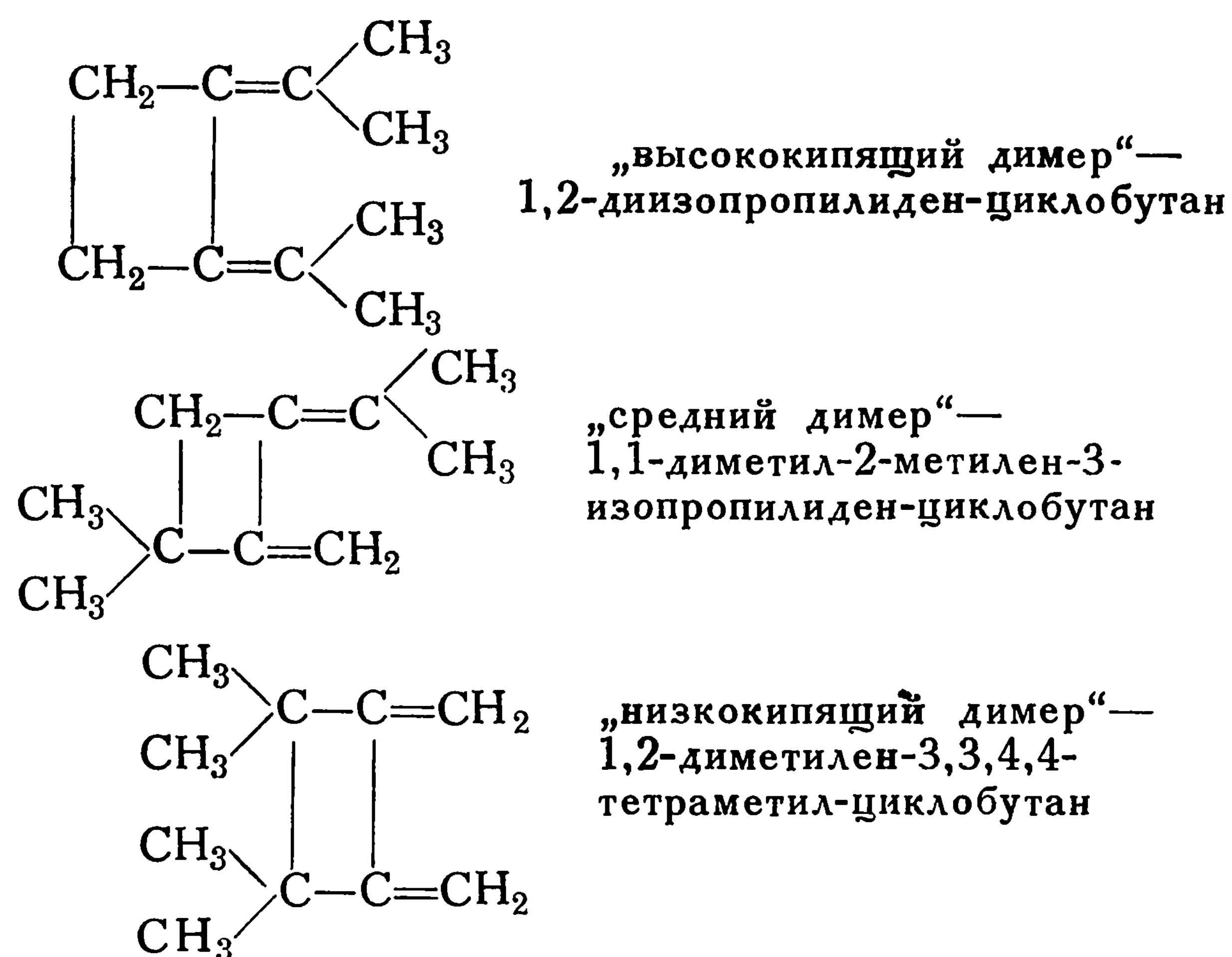
Механизм полимеризации алленовых углеводородов, выдвинутый С. В. Лебедевым, исходил из допущения, что „частицы принимают участие в соединении вначале одной лишь точкой и что это соединение направляется двумя причинами: величиной сродства у насыщенных атомов и полярностью“ ([7], стр. 93).[1]

Изучая скорость полимеризации алленовых углеводородов, Сергей Васильевич пришел к выводу, что в первую фазу соединение частиц алленов происходит при посредстве центрального атома, который в системе C=C=C является наиболее ненасыщенным. Исследуя структуру полимерных форм, он пришел к выводу, что алленовые углеводороды полимеризуются по „цикличе-

[1] См. также настоящее издание, стр. 105.

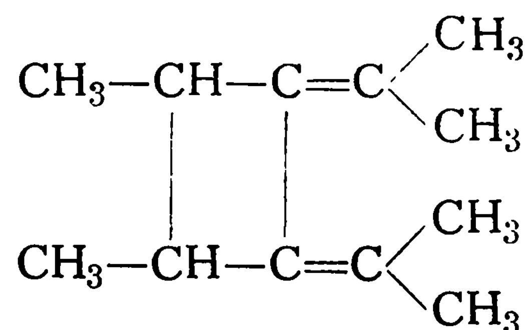
скому типу“: центральные атомы алленовой группировки при этом располагаются кольцеобразно в одной плоскости, а образующиеся в процессе полимеризации четырехчленные кольца располагаются попеременно то по одну, то по другую сторону от этой плоскости. Исходя из теории натяжения, С. В. Лебедев пришел к выводу, что при таком механизме полимеризации невозможно образование продуктов, более высокомолекулярных, чем гексамер. Эти теоретические соображения им были подтверждены и экспериментально: в продуктах полимеризации была обнаружена вся гамма полимерных форм до гексамера включительно.

Образование полимерных форм (с участием более чем шести молекул алленового углеводорода) в работе рассматривалось как результат дальнейшей полимеризации димерных форм алленов, являющихся углеводородами, содержащими сопряженную систему двойных связей. Такие димеры были выделены и исследованы. Так, при полимеризации несимметричного диметилаллена в полном согласии с принятым Сергеем Васильевичем механизмом процесса были выделены три димера:



Для всех этих выделенных и индивидуализированных димеров несимметричного диметилаллена была изучена скорость их полимери-

зации (см. выше). При полимеризации триметилаллена был выделен только один димер — 1,2-диметил-3,4-диизопропилиден-циклобутан,

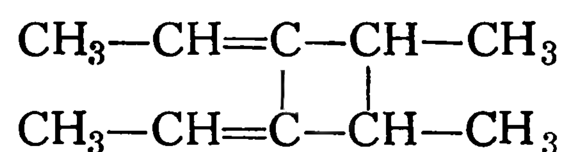


два других димера, которые должны были образоваться по предложенной схеме, видимо, образуются в очень малых количествах и их выделить не удалось.

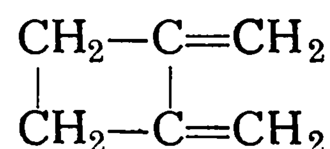
При полимеризации аллена и симметричных двузамещенных алленовых углеводородов согласно этим воззрениям на механизм процесса полимеризации должна образоваться только одна димерная форма.

Экспериментально Сергеем Васильевичем было доказано, что действительно в этих случаях имеет место образование димерных форм только одного строения для каждого из исследованных углеводородов.

При полимеризации симметричного диметилаллена был получен димер, имеющий строение 1,2-диметил-3,4-диэтилиден-циклобутана



а аллен дает димер, являющийся 1,2-диметилен-циклобутаном



Так же как и для углеводородов ряда дивинила, Сергей Васильевич на основе полученных экспериментальных данных сформулировал основные закономерности, отражающие взаимосвязь между структурой алленовых углеводородов и их реакционной спо-

собностью при полимеризации. Эти закономерности сводятся к двум положениям ([7], стр. 164—165):[1]

1) скорость полимеризации изомерных углеводородов ряда аллена не зависит от положения замещающих групп;

2) в гомологическом ряду с увеличением массы заместителей скорость полимеризации углеводородов ряда аллена растет, если нагревание вести при соответственных температурах.

При сравнении скоростей полимеризации несимметричного и симметричного диметилалленов С. В. Лебедев установил, что эти углеводороды полимеризуются с практически одинаковой скоростью. Этот экспериментальный факт был блестяще использован для доказательства предложенного им механизма полимеризации алленовых углеводородов. Он писал ([7], стр. 164—165): „Центральный атом [системы C=C=C, — *К. П.*] наиболее ненасыщен; поэтому естественнее всего допустить, что соединение двух частиц происходит в первую фазу при посредстве этих атомов. Очевидно, скорость полимеризации при прочих равных условиях должна быть пропорциональна степени ненасыщенности центрального атома. Введение двух метиловых групп увеличивает ненасыщенность центрального атома; при этом безразлично, расположатся ли эти группы у одного или обоих конечных атомов; степень ненасыщенности центрального атома измениться от этого не должна. С этой точки зрения становится понятным тот факт, что симметричный и несимметричный диметилаллены полимеризуются с одинаковой скоростью... Изучение скоростей и приведенных выше правильностей в свою очередь служит подтверждением правильности принятого для алленовых углеводородов типа полимеризации при посредстве центральных атомов алленовых групп“.

Таким образом, привлекая метод изучения кинетики химических реакций к изучению механизма процесса полимеризации алленовых углеводородов, Сергей Васильевич обосновал предложенную им схему течения процесса. Это было одно из первых (если не первое) в истории органической химий применение методов хими-

[1] См. также настоящее издание, стр. 179—180.

ческой кинетики для познания механизма сложной органической реакции; в дальнейшем подобные приемы нашли широкое распространение.

В 1931 г. Гапон, исходя из экспериментальных данных С. В. Лебедева по полимеризации алленовых углеводородов, рассчитал константы скорости реакции [35], которые приведены в табл. 3.

Таблица 3

Константы скорости полимеризации углеводородов ряда аллена

№ п/п	Название вещества	Автор исследования	$K \cdot 10^4$ при 150°	Примечание
1	Аллен	Лебедев	4.9	
2	Симметричный диметилаллен	Лебедев	25.85	0.91 при 113°
3	Несимметричный диметилаллен	Лебедев	21.60	
4	Триметилаллен	Лебедев	16.10	

Кроме подробного исследования процесса полимеризации углеводородов ряда дивинила и аллена, Сергей Васильевич провел исследование полимеризации двуэтиленовых углеводородов с изолированной системой двойных связей, ацетиленовых и особенно подробно — этиленовых углеводородов. Исследования по полимеризации углеводородов рядов диаллила и ацетилена остались незавершенными. В частности, Сергеем Васильевичем было показано, что диаллил при нагревании в пределах 150—200° в течение 8 суток не претерпевает заметных изменений. Образование димера и полимера наблюдается только при температуре 250°. Изучив при этой же температуре полимеризацию гексадиена-2,4, он пришел к заключению, что образующийся при этом димер весьма сходен с димером диаллила, полученным в этих условиях. Полимерные же формы диаллила и гексадиена-2,4 отличаются друг от друга. Последнему факту С. В. Лебедев не придавал большого значения, так как, по его наблюдениям, полимер диаллила легко подвержен изменениям при высокой температуре. Проводя эти исследования,

С. В. Лебедев исходил из предположения, что при полимеризации производных диаллила совершается предварительный переход к типу дивинила ([7], стр. 166).[1]

Результаты работ по полимеризации ацетиленовых углеводородов были доложены Сергеем Васильевичем на III Менделеевском съезде в 1927 г. и опубликованы только в виде реферата [38]. Исследованиями было показано, что в отличие от углеводородов рядов дивинила и аллена ацетиленовые углеводороды полимеризуются значительно медленнее и при этом не наблюдается резких отличий в скорости процесса для углеводородов в зависимости от характера замещения водорода радикалами жирного ряда.

Так, при полимеризации $CH_3C{\equiv}CH$, $C_2H_5C{\equiv}CH$, $(CH_3)_3C{-}C{\equiv}CH$, $CH_3C{\equiv}C{-}CH_3$ и $(CH_3)_2CH{-}C{\equiv}CH$ при температуре $\sim 200°$ за 4 суток образуется 10—20% полимерных форм.

Значительно быстрее полимеризуются фенилзамещенные ацетилена. Так, фенилацетилен уже за 2—3 часа при 150° нацело превращается в смолообразный продукт.

Сравнительно более полно была изучена полимеризация изопропилацетилена, для которого было констатировано образование ряда полимерных форм от димера до полимера высокого молекулярного веса и выделены две димерные формы, которым приписано строение диизопропил-циклобутадиенов на том основании, что были выделены продукты их распада (диизопропилацетилен и ацетилен).

Полимеризация углеводородов этиленового ряда была предметом многочисленных исследований А. М. Бутлерова и его учеников. А. М. Бутлеров считал, что „уплотнение (в полимеры) непредельных углеводородов и вообще веществ, не заключающих других многоатомных паев, кроме углеводородных, представляет одну из замечательных синтетических реакций, способных происходить (с поразительной легкостью) под сравнительно слабыми химическими влияниями“ [39].

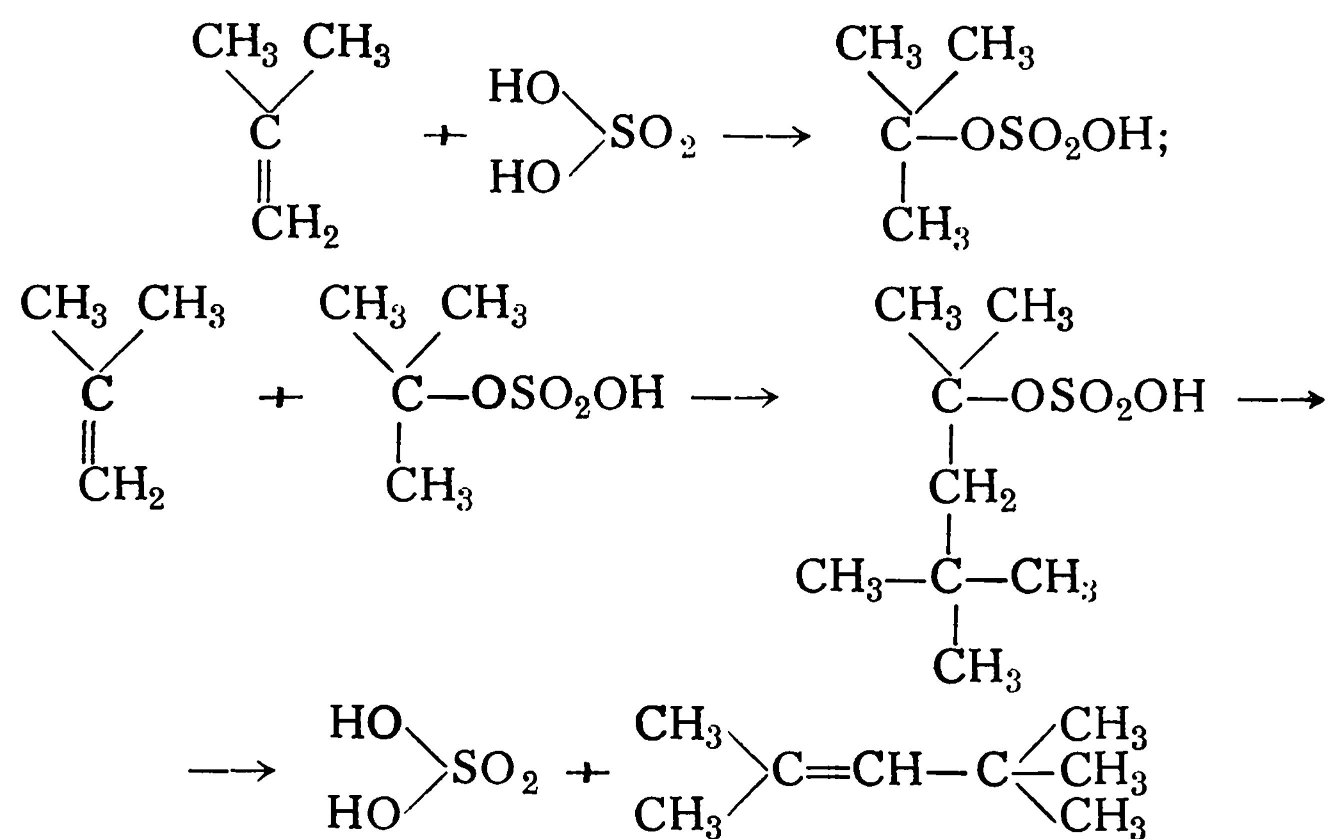
Как известно, в результате своих исследований полимеризации этиленовых углеводородов на примере изобутилена А. М. Бутле-

---

[1] См. также настоящее издание, стр. 180—181.

ров дал первый в истории развития химии непредельных соединений механизм реакции полимеризации этиленовых углеводородов под влиянием серной кислоты, а при изучении полимеризации пропилена открыл каталитическое действие на этот процесс фтористого бора, который в настоящее время нашел широкое распространение при проведении подобных процессов.

А. М. Бутлеров, изучив строение диизобутилена ([39], стр. 335) и триизобутилена ([39], стр. 366), предложил следующий механизм реакции полимеризации изобутилена под влиянием серной кислоты:



Аналогичным образом путем присоединения к диизобутилену элементов серной кислоты с последующим взаимодействием с молекулой изобутилена образуется триизобутилен. Таким образом, по механизму этой реакции, предложенному А. М. Бутлеровым, присоединение молекулы изобутилена к мономеру сопровождается перемещением атома водорода из одной молекулы в другую с присоединением его по кратной связи (к более гидрогенизированному атому углерода).

С. В. Лебедев отмечал, что эти работы А. М. Бутлерова пролили свет на структуру полимерных форм изобутилена, и считал их образцом блестящей и утонченной интуиции [40].

Изучение полимеризации этиленовых углеводородов под влиянием серной кислоты было предметом исследований учеников

А. М. Бутлерова. Так, в 1875 г. М. Д. Львов опубликовал сообщение о полимеризующем действии серной кислоты на изоамилен [41], а А. И. Вышнеградский получил диамилен [42].

С. В. Лебедев свои работы по полимеризации этиленовых углеводородов начал публиковать спустя 50 лет после появления работ А. М. Бутлерова по этому вопросу. В этот промежуток времени органическая химия переживала период интенсивного развития как в области теоретических представлений, так и в области техники эксперимента. Уже в первой статье, посвященной полимеризации несимметричного дифенилэтилена [43], С. В. Лебедев констатировал, что схема А. М. Бутлерова нелегко объясняет некоторые явления, наблюдаемые при полимеризации этиленовых углеводородов. В качестве примера он указывал, что процесс полимеризации изобутилена проходит и без воздействия возбудителей полимеризации при 200°, в то время как по схеме А. М. Бутлерова серная кислота принимает участие в образовании димерной и полимерной форм; при полимеризации изобутилена всегда имеет место образование высокомолекулярных продуктов, а при полимеризации несимметричного дифенилэтилена наблюдается образование только димерных форм.

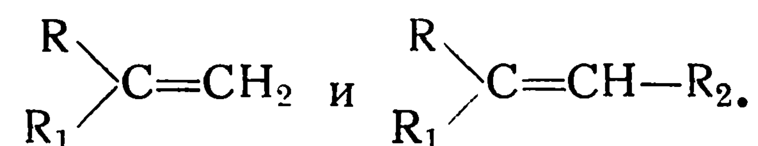
Стремясь изучить процесс полимеризации в таких условиях, когда отсутствуют вторичные реакции, Сергей Васильевич сначала приступил к изучению полимеризации этиленовых соединений без применения возбудителей процесса. Но сразу же им было установлено, что даже при 200° некоторые этиленовые углеводороды без возбудителя полимеризуются очень медленно (изобутилен, триметилэтилен), а другие (например, пропилен) совсем не полимеризуются в этих условиях. Одновременно было констатировано, что при температурах 225—250° даже без дополнительного введения катализатора полученные полимерные формы деполимеризуются [44].

Изучая процесс полимеризации изобутилена в присутствии серной кислоты, С. В. Лебедев дополнил данные А. М. Бутлерова некоторыми новыми фактами. В частности, им было показано, что тример изобутилена, полученный в этих условиях, представляет

собой смесь двух изомеров. Но все основные исследования в области полимеризации этиленовых углеводородов проводились Сергеем Васильевичем с применением в качестве катализатора флоридина,[1] полимеризующие свойства которого были обнаружены Л. Г. Гурвичем при изучении явлений адсорбции [45]. Этими исследованиями было установлено, что хотя в выбранных условиях для многих из исследованных углеводородов процесс полимеризации весьма схож с процессом, проходящим под действием серной кислоты, но вместе с тем он идет более энергично и чище; при применении серной кислоты наблюдается выделение SO_2 и осмоление продуктов, тогда как при полимеризации с флоридином даже признаков осмоления не наблюдается.

Исследования С. В. Лебедева в области полимеризации этиленовых углеводородов впервые позволили судить о связи этого процесса со строением исходного углеводорода.

Еще в одном из первых своих сообщений по этому вопросу Сергей Васильевич констатировал, что при действии флоридина на различные углеводороды процесс полимеризации наблюдается для двух- и трехзамещенных этиленов



Этилен, однозамещенные, симметрично двузамещенные и четырехзамещенные этилены в этих условиях не полимеризуются.

Полимерные формы, полученные при полимеризации этиленовых углеводородов флоридином, при повышенных температурах деполимеризуются с образованием исходного мономера и низших полимерных форм.

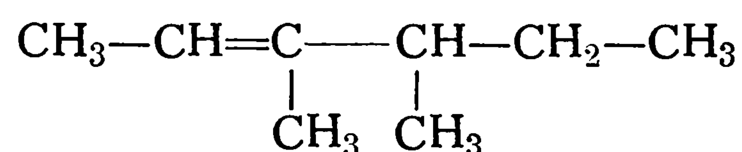
В дальнейшем ([2], стр. 241) С. В. Лебедевым было показано, что и симметрично замещенные этиленовые углеводороды способны полимеризоваться под влиянием флоридина, но с очень небольшой скоростью. Так, псевдобутилен при длительном соприкосновении

---

[1] Флоридин является кислым силикатом, состоящим из окислов SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, K_2O, Na_2O.

со значительным количеством флоридина медленно полимеризуется с образованием смеси полимерных форм, из которой были выделены и охарактеризованы димер и тример; одновременно было установлено образование значительного количества (около 50%) высших полимерных форм.

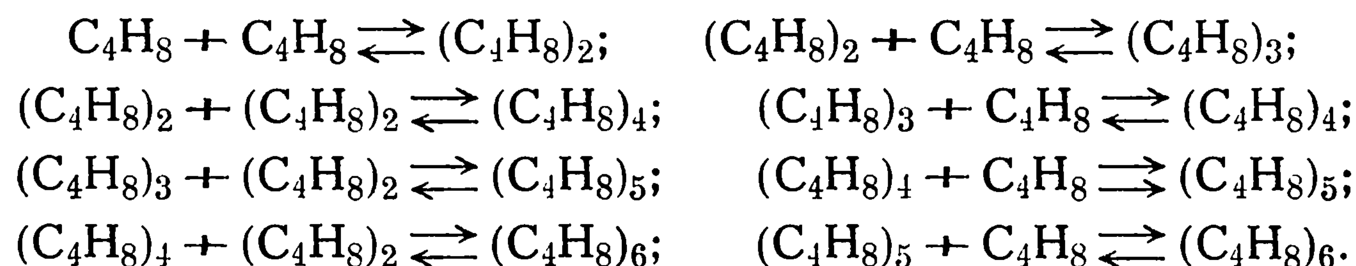
Димерная форма псевдобутилена, как это было установлено изучением ее строения, представляет собой 3,4-диметил-гексен-2:



(не исключалась возможность наличия в подчиненных количествах и других изомерных форм димера псевдобутилена). Установление строения тримера псевдобутилена было не закончено.[1]

С. В. Лебедев подробно исследовал полимеризацию под действием флоридина дифенилэтилена, амиленов и, особенно, изобутилена.

Этими работами было доказано, что процесс полимеризации в выбранных условиях является обратимым процессом: чем выше температура, тем более преобладает процесс деполимеризации. С ростом молекулярного веса прочность полимерных форм быстро падает. Было экспериментально доказано протекание следующих реакций при полимеризации изобутилена флоридином ([2], стр. 194—240):[2]



Все полимерные формы изобутилена, начиная с тримера, под действием флоридина не дают более высших форм — процесс полимеризации может проходить за счет этих форм, если они нахо-

[1] Работа опубликована после смерти С. В. Лебедева.

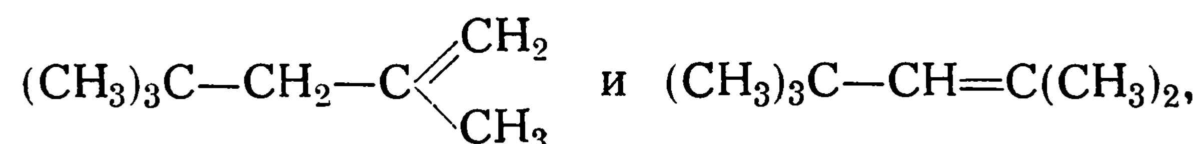
[2] См. также настоящее издание, стр. 207—208.

дятся в смеси либо с мономером, либо с димером, что может быть иллюстрировано следующей общей схемой:



$$(C_4H_8)_{n-2} + (C_4H_8)_2 \rightleftarrows (C_4H_8)_n \leftrightarrows (C_4H_8)_{n-1} + C_4H_8.$$

Сергей Васильевич считал, что получаемые по каждому из возможных двух путей полимерные формы одинаковой степени полимеризации могут быть по своему строению тождественными или изомерными. Изучение строения диизобутилена и триизобутилена, полученных полимеризацией с флоридином, позволило сделать вывод, что диизобутилен аналогичен „диизобутилену“ А. М. Бутлерова и представляет собой смесь двух изомеров



$$(CH_3)_3C{-}CH_2{-}C{\overset{\nearrow CH_2}{\underset{\searrow CH_3}{}}} \quad \text{и} \quad (CH_3)_3C{-}CH{=}C(CH_3)_2,$$

а триизобутилен тождествен с низкокипящим тримером, выделенным из „триизобутилена“ А. М. Бутлерова.

Обсуждая вопрос о способности тримера и высших полимерных форм участвовать в процессе полимеризации с мономерной и димерной формами, С. В. Лебедев писал: „Этот любопытный случай химической индукции объясняется следующим образом: возбуждаемые флоридином молекулы триизобутилена недостаточно активны для взаимного соединения. Однако они оказываются достаточно активными для взаимного соединения с более энергичным и сильнее возбужденным диизобутиленом“ [46].

В настоящее время подобные случаи широко известны для полимеризационных процессов. В процессе полимеризации под влиянием свободных радикалов мономер, не способный полимеризоваться с образованием высокомолекулярных продуктов (например, метилстирол), при совместной полимеризации с другими мономерами (например, дивинилом) дает высокомолекулярные полимеры.

Установленный С. В. Лебедевым факт обратимости процесса полимеризации изобутилена и преимущественное направление процесса в сторону деполимеризации при высоких температурах имели решающее значение в изучении процесса полимеризации этилено-

вых углеводородов с целью получения высокомолекулярных продуктов. Из его работ логически вытекало, что для этих целей необходимо проводить процесс при низких температурах.

Проведенное С. В. Лебедевым исследование [46] процесса полимеризации изобутилена при низких температурах (от —10 до —130°) [1] показало, что ниже определенной температуры процесс полимеризации идет лишь в направлении образования полимера. При низких температурах образуется смесь различных продуктов полимеризации со средним молекулярным весом, доходящим до 7000—8000. Эта работа была первой, доказавшей возможность получения полимерных форм изобутилена с таким высоким молекулярным весом. Принцип проведения процесса при низких температурах в дальнейшем нашел широкое распространение в работах, ставящих своей задачей получение высокомолекулярных форм изобутилена. В настоящее время каучукоподобные продукты (полиизобутилен, бутилкаучук и др.) получаются с обязательным использованием этого принципа. Таким образом, работы С. В. Лебедева по полимеризации изобутилена открыли новые пути для синтеза каучукоподобных продуктов и указали, что для этой цели могут быть использованы не только углеводороды ряда дивинила, но и этиленовые углеводороды.

Открыв новые пути в этой области, С. В. Лебедев предполагал широко развивать их в дальнейших исследованиях. В пятилетний план работы химической ассоциации Академии наук СССР на 1933—1937 гг. им была включена тема [47]: „Изучение процесса полимеризации силикатами углеводородов ряда этилена при температурах от —150 до +300°. Нахождение оптимальных температур для получения полимеров максимального и минимального частичного веса. Разъяснение механизма образования отдельных полимерных форм".

Преждевременная смерть Сергея Васильевича не позволила реализовать намеченные планы. За последние 20 лет процесс полимеризации этиленовых углеводородов (особенно низкотемпературная полимеризация их) и уточнение способности их к полиме-

---

[1] Эта работа была опубликована в 1935 г. после смерти С. В. Лебедева.

ризации в зависимости от химического строения являлись предметом многочисленных исследований.

В монографиях и обзорных статьях, посвященных этому вопросу, отмечается выдающееся значение работ С. В. Лебедева в этой области, явившихся первыми систематическими исследованиями, устанавливающими зависимость между способностью углеводородов к полимеризации и их строением. Закономерности, установленные С. В. Лебедевым для полимеризации этиленовых углеводородов, различных по степени и характеру замещения, в случае проведения процесса под влиянием флоридина оказались справедливыми и для других катализаторов.

В дальнейшем они получили развитие и применительно к производным этилена с различными по химической природе заместителями (не только углеводородными радикалами); это позволило установить зависимости между склонностью к полимеризации и размерами атомов и групп, которые замещают атомы водорода в этилене ([9], стр. 13).

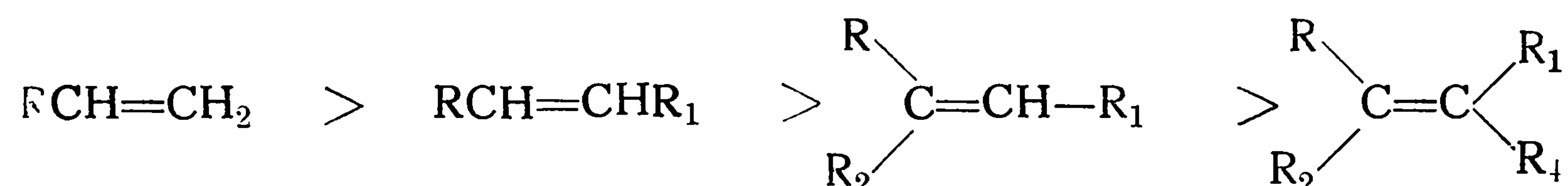
Большой цикл исследований Сергея Васильевича был посвящен каталитическому гидрированию непредельных соединений. Эти работы преследовали цель расширения наших знаний о взаимном влиянии атомов в молекуле в связи с реакционной способностью того или иного соединения. Так, при изучении гидрогенизации этиленовых углеводородов С. В. Лебедев ставил одной из основных задач выяснение вопроса, как отражается на процессе гидрогенизации степень замещения этиленовых производных ([2], стр. 282). Исследуя реакцию каталитического присоединения водорода к соединениям с сопряженной системой двойных связей, Сергей Васильевич исходил из положения, что всякий радикал, замещающий один из шести водородных атомов в простейшем углеводороде с сопряженной системой двойных связей — дивиниле, „искажает" эту систему. Сумма свойств замещенного производного дивинила, а следовательно, и характер реакций, в которые оно вступает, обусловлены числом, расположением и характером радикалов, связанных с сопряженной системой. Сергей Васильевич, сопоставляя полученные им ранее данные по влиянию строения различных угле-

водородов ряда дивинила на процесс полимеризации с результатами исследования гидрирования этих же углеводородов, считал, что в последнем случае установленное им влияние структуры удается проследить не менее отчетливо ([2], стр. 328).

Как и при изучении процессов полимеризации, исследуя реакцию гидрирования, С. В. Лебедев применил кинетический метод с одновременным изучением химической структуры получаемых продуктов гидрирования.

Сергей Васильевич исследовал каталитическую гидрогенизацию этиленовых углеводородов с открытой цепью, циклических производных этилена, двуэтиленовых производных с сопряженной системой двойных связей и ацетиленовых углеводородов. В качестве катализатора им была выбрана платина, но в некоторых случаях он проводил сравнительное изучение процесса гидрирования на палладии и никеле.

Им было показано, что при гидрогенизации этиленовых углеводородов скорость процесса убывает в следующем ряду:



При гидрировании смесей этиленовых производных скорость процесса изменяется (либо увеличивается, либо уменьшается). Для двухкомпонентных смесей при изменении скорости гидрирования компонента, присоединяющего водород в первую очередь, скорость процесса для второго компонента практически не меняется. Гидрирование смесей различных этиленовых углеводородов одной степени замещения происходит одновременно, независимо от того, гидрируется ли каждый компонент в отдельности с одинаковой скоростью или с различной.

Гидрирование этиленовых производных различной степени замещения в их смесях происходит избирательно в следующей последовательности: однозамещенные, двузамещенные, трехзамещенные и, наконец, четырехзамещенные. При гидрировании смесей этиленовых производных различной степени замещения в момент

окончания присоединения водорода к одному из типов производных и начала процесса для другого на кривых гидрирования наблюдается перелом.

Эти закономерности имеют не только большое теоретическое значение для оценки реакционной способности этиленовых производных различной степени замещения, но также с успехом используются в настоящее время при проведении исследований, связанных с установлением структуры и идентификации различных непредельных соединений. В последнем случае они позволяют получать дополнительные данные (при применении гидрирования смеси исследуемого продукта со стандартным веществом) для установления структуры исследуемого соединения, а также дают возможность судить о степени чистоты исследуемого объекта, так как примесь изомерного этиленового производного другой степени замещения должна дать перелом на кривой гидрогенизации.

При изучении гидрирования этиленовых производных С. В. Лебедевым был разработан очень удобный метод и предложена конструкция оригинального прибора для изучения скорости процесса присоединения водорода. В настоящее время этот метод и прибор нашли широкое распространение как в исследованиях, посвященных изучению процесса гидрирования, так и при изучении других процессов, где одним из компонентов реакции или процесса является газообразное вещество. Так, например, прибор С. В. Лебедева с успехом применяется при исследовании адсорбции газов твердыми телами [48].

Изучение гидрогенизации циклических производных этилена показало, что и в этом случае скорость гидрирования находится в зависимости от количества заместителей у атомов углерода, соединенных двойной связью. Для этих соединений скорость гидрирования убывает в следующем ряду:

двузамещенные > трехзамещенные > четырехзамещенные.

При гидрогенизации смесей двузамещенных этиленовых углеводородов с открытой цепью и циклических наблюдается гидрирование компонентов с одинаковой скоростью. В случае же гидриро-

вания смесей трех- и четырехзамещенных этиленовых производных циклические производные гидрируются во вторую очередь. Эту избирательность можно объяснить тем, что трех- и четырехзамещенные этиленовые производные с открытой цепью обладают несколько большей склонностью к адсорбции на платиновой черни, чем соответственные циклические производные [49] (см. также [2], стр. 394).

Из числа углеводородов, содержащих сопряженную систему двойных связей, С. В. Лебедевым был изучен процесс гидрирования для дивинила, изопрена, диизопропенила, пиперилена и диизокротила [50] (см. также [2], стр. 328 и 353).[1] Кроме того, ввиду расхождения результатов, полученных при исследовании процесса гидрирования этих углеводородов в присутствии платиновой черни, с данными Пааля по гидрированию пипериновой кислоты палладием было проведено подробное исследование процесса присоединения водорода к этому соединению как на платине, так и на палладии [51] (см. также [2], стр. 385).

Вопрос о присоединении водорода к производным, содержащим сопряженную систему двойных связей, имеет большое значение для понимания свойств соединений, имеющих π—π сопряжение. До работ С. В. Лебедева на основании данных Пааля существовало мнение [52], что при гидрировании этих соединений имеет место присоединение сразу двух молекул водорода и, таким образом, продукты гидрирования представляют собой смесь полностью гидрированного и исходного соединений. Сергеем Васильевичем было показано, что при гидрировании большинства соединений, содержащих сопряженную систему двойных связей, присоединение водорода приводит к одновременному образованию как продуктов присоединения одной молекулы водорода (во всех возможных по структуре исходного соединения положениях), так и к образованию полностью гидрированного продукта в результате присоединения сразу двух молекул водорода, причем эти процессы идут одновременно с са-

[1] Результаты исследования гидрирования диизокротила полностью не были опубликованы.

мого начала гидрирования. Сопоставлением своих данных по гидрированию пипериновой кислоты (объект, с которым работал Пааль), полученных с применением в качестве катализатора платиновой черни и коллоидного палладия, Сергей Васильевич показал, что в обоих случаях процесс идет по одинаковой схеме (с образованием дигидро- и тетрагидропроизводных), а выводы, сделанные Паалем, были неправильны ввиду допущенной экспериментальной ошибки.

Характерная способность сопряженных систем присоединять одновременно 4 атома водорода в положения 1,2,3,4 и 2 атома водорода в положения 1,2 (3,4) и 1,4 в дальнейшем была подтверждена многими исследователями для гидрирования с применением в качестве катализатора не только платиновой черни, но и других катализаторов.

Таблица 4

Гидрирование изопрена

Тип присоединения водорода	Катализатор гидрирования			
	данные С. В. Лебедева и А. И. Якубчик	данные Б. А. Казанского с сотрудниками		
	Pt	Pt	Pd	Ni
В положении 1,4 одна молекула	25	20.3	41	40
В положении 1,2 одна молекула	17	9.5	25	16
В положении 3,4 одна молекула	18	35.1	30	40
Две молекулы	40	35.1	4	4
Отношение 1,4 присоединения к 1,2 присоединению	0.71	0.45	0.8	0.73

В табл. 4 и 5 приведены данные по процентному составу продуктов гидрирования дивинила и изопрена, полученные С. В. Лебедевым и сопоставленные с данными Юнга с сотрудниками для дивинила [53] и Б. А. Казанского с сотрудниками для изопрена [54].

Установленный Сергеем Васильевичем факт одновременного присоединения водорода к молекулам, обладающим сопряженной

Таблица 5

Гидрирование дивинила

Тип присоединения водорода	Катализатор гидрирования			
	данные С. В. Лебедева и А. И. Якубчик	данные Юнга с сотрудниками		
	Pt	Pt	Pd	Ni
В положении 1,4 одна молекула	14	27.9	51.5	78.5
В положении 1,2 одна молекула	34	72	48.5	21.5
Две молекулы	52	—	—	—
Отношение 1,4 присоединения к 1,2 присоединению	0.41	0.39	1.0	3.6

Примечание. Юнг с сотрудниками подтвердил данные С. В. Лебедева об образовании полных продуктов гидрирования за счет присоединения двух молекул водорода и привел следующий состав продуктов в критической точке:

	$C_4H_8\%$	$C_4H_{10}\%$
Pt	61	39
Pd	94	6
Pd—$BaSO_4$	40	60
Ni	34	66

Понятие „критическая точка“ для процессов гидрирования введено С. В. Лебедевым, и эта точка на кривой гидрирования определяет тот момент, когда вся сопряженная система оказывается исчерпанной.

системой двойных связей по нескольким направлениям, нашел дальнейшее подтверждение не только в процессах гидрирования, но и в других реакциях присоединения подобных соединений. Например, в реакциях полимеризации диеновых углеводородов щелочными металлами, как это было показано Циглером [55] и А. И. Якубчик [56, 57], первичное присоединение щелочного металла к исходному углеводороду, а затем и дальнейший рост полимерной цепи происходит как в положении 1,2, так и 1,4.

Изучая гидрогенизацию однозамещенных ацетиленов (изопропилацетилена и фенилацетилена), С. В. Лебедев установил, что и

в этом случае продуктами гидрирования являются однозамещенный этиленовый углеводород и полностью насыщенный углеводород, образование которого наблюдается с самого начала процесса [58] (см. также [2], стр. 415).

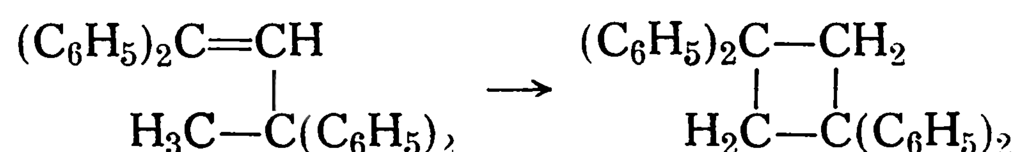
После смерти Сергея Васильевича было опубликовано исследование гидрогенизации винилацетилена, выполненное им совместно с сотрудниками [59] (см. также [2], стр. 428). Работой было показано, что наличие двойной связи, находящейся в сопряжении с тройной связью, искажает действие катализатора гидрогенизации, направленное на тройную связь. В случае применения в качестве катализатора платиновой черни гидрогенизация двойной и тройной связи идет одновременно почти с одинаковой скоростью, а палладий направляет гидрирование главным образом по тройной связи, хотя имеет место и гидрирование двойной связи, но с меньшей скоростью. При гидрировании винилацетилена над никелем процесс идет до образования предельных углеводородов, не останавливаясь ни на одной из промежуточных фаз. Водород в момент выделения присоединяется исключительно к тройной связи, и этот метод гидрирования может быть применен для получения дивинила из винилацетилена.

Кроме присоединения водорода к непредельным соединениям, С. В. Лебедев изучал реакцию присоединения брома к диизопропенилу, о чем им было сделано сообщение в 1912 г. на заседании Русского физико-химического общества [60]. Это исследование осталось незавершенным, и в дальнейшем его продолжил А. Г. Бергман, начавший свои работы по этому вопросу под руководством С. В. Лебедева [61].

Как указывалось выше, С. В. Лебедев придавал большое значение явлению изомеризации при переходе нестойких молекул в более стабильные формы. Хотя изучение изомеризации не являлось основным направлением его исследований, но, естественно, занимаясь химией непредельных углеводородов, он не мог в своих исследованиях пройти мимо этого процесса, тем более что полимеризации, являющейся основным предметом исследований С. В. Лебедева, часто сопутствует изомеризация. Изомеризация некоторых

углеводородов впервые наблюдалась им и была изучена именно при исследовании процесса их полимеризации. Так, при изучении процесса полимеризации несимметричного диметилаллена была установлена его изомеризация при повышенной температуре в изопрен [62] (см. также [2], стр. 172), при изучении полимеризации диаллила при температурах выше 250° также наблюдалась его изомеризация ([7], стр. 166—167).[1]

Исследуя процесс полимеризации несимметричного дифенилэтилена [62] под влиянием серной кислоты и флоридина, Сергей Васильевич установил, что его димерная форма с открытой цепью в этих условиях изомеризуется в циклическую высокоплавкую форму



Ряд работ С. В. Лебедева был специально посвящен вопросу изомеризации непредельных соединений под влиянием флоридина. Было показано, что в этих условиях углеводороды ряда диаллила легко изомеризуются в углеводороды ряда дивинила [63] (см. также [2], стр. 261). При изучении действия флоридина на этиленовые углеводороды было найдено, что третичнобутилэтилен изомеризуется в тетраметилэтилен, а метилтретичнобутилэтилен — в триметилэтилэтилен [64] (см. также [2], стр. 270).[2]

Исследования изомеризации непредельных соединений под влиянием силикатов в дальнейшем были развиты его учеником Я. М. Слободиным, опубликовавшим серию статей по этому вопросу [65].

* * *

Для теоретических исследований С. В. Лебедева в области химии непредельных соединений характерна их неразрывная связь с решением практических задач. Наиболее ярко это выразилось в его работах, непосредственно связанных с вопросом промышлен-

[1] См. также настоящее издание, стр. 180—182.

[2] Работа опубликована после смерти С. В. Лебедева.

ного синтеза каучука.[1] Ранее уже отмечалось значение работ С. В. Лебедева в области полимеризации для решения этой проблемы. Не меньшее значение имели и имеют его работы по синтезу исходных углеводородов. В настоящее время основным мономером, применяемым при синтезе каучука, является дивинил, мировое производство которого достигает сотен тысяч тонн. Когда в 1926 г. С. В. Лебедев приступил к работам по синтезу каучука, не были известны доступные для промышленного использования методы получения дивинила (а также ближайших его гомологов и аналогов).

Сергей Васильевич предложил не только оригинальный способ получения дивинила из спирта в одну стадию, но и механизм этой сложной реакции, который послужил отправной точкой в развитии работ по дальнейшему совершенствованию процесса.[2] Кроме этого метода синтеза дивинила, в своих работах с сотрудниками Сергей Васильевич уделял большое внимание и другим процессам, позволяющим доступным путем осуществить получение этого углеводорода в больших количествах. Так, им изучались процессы получения дивинила из нефти и ее фракций, дегидрирования бутиленов, гидрогенизации винилацетилена.[3] В какой бы области химии непредельных соединений ни работал Сергей Васильевич, все его исследования были направлены на дальнейшее развитие идей А. М. Бутлерова и, особенно, его теории химического строения. В творчестве С. В. Лебедева ярко сочетались прогрессивные направления Бутлеровской школы с характерными особенностями ученого эпохи социализма.

Сергей Васильевич принимал активное участие в работах по внедрению полученных им результатов в промышленность. Он был одним из первых советских ученых-химиков, в творчестве которого гармонично сочетались вопросы теории и практики, что столь характерно для ученого страны социализма.

---

[1] Работам С. В. Лебедева в области синтеза каучука (а также химии переработки нефти) посвящен ряд обзорных статей [66—69]. В настоящем издании этот вопрос освещен в статье Ю. А. Горина и С. А. Субботина.

[2] См. настоящее издание, стр. 403.

[3] Там же, стр. 518.

Литература

[1] Архив АН СССР, ф. 788, опись 4, № 3, л. 87. — [2] С. В. Лебедев. Жизнь и труды. ОНТИ — Химтеорет, Л., 1938, стр. 464—465. — [3] Архив АН СССР, ф. 788, опись 4, № 45, л. 33. — [4] Вестн. Акад. Наук СССР, № 7—8, 44 (*1934*). — [5] Фронт науки и техники, № 5—6, 192 (*1934*). — [6] С. В. Лебедев. О полимеризации. О нестойких молекулах. Сб. „Синтетический каучук“, № 1, 11 (*1932*). См. также настоящее изд., стр. 239. — [7] С. В. Лебедев. Исследование в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов. СПб., 1913. — [8] Архив АН СССР, ф. 788, опись 1, № 3, лл. 3, 4. — [9] В. В. Коршак. Методы высокомолекулярной органической химии. Т. 1. Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, 1953, стр. 7. — [10] ЖРФХО, **40**, 1113 (*1908*). — [11] Архив АН СССР, ф. 788, опись 1, № 70. — [12] Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд. АН СССР, 1954, стр. 823. — [13] Архив АН СССР, ф. 788, опись 1, № 70, лл. 22—23. — [14] Отчет о деятельности императорской Академии Наук по физико-математическому и историко-филологическому отделениям за 1914 год. Пгр., 1914, стр. 396. — [15] И. Л. Кондаков. Синтетический каучук, его гомологи и аналоги. Юрьев, 1912, стр. 34—35. — [16] Gummi-Zeit., **17**, **374** (*1902*). (Цит. по [15], стр. 27—28). — [17] С. В. Лебедев, М. А. Хохловкин, Н. И. Куйбина и др., Журн. физ. химии, **6**, 130 (*1936*). — [18] Г. Г. Коблянский, К. Б. Пиотровский, ЖПХ, **21**, 1132 (*1948*). — [19] Состояние теории химического строения в органической химии. Изд. АН СССР, 1954, стр. 37—38. — [20] Broun, Rose, Simonsen, J. Ch. Soc., 10 (*1944*). — [21] Zigler, Wilms, A., **567**, 1—43 (*1950*). — [22] С. В. Лебедев, С. Р. Сергиенко, ЖОХ, **5**, 1839 (*1939*). — [23] Reed, J. Ch. Soc., 685 (*1951*). — [24] Органические реакции. Сборник 4. Пер. с англ. под ред. К. А. Кочешкова. Изд. иностр. литер., М., 1951. — [25] Советская химия за 20 лет. Изд. АН СССР, М.—Л., 1944, стр. 204. — [26] Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Госхимиздат, Л., 1934, стр. 19—20. — [27] Архив АН СССР, ф. 788, опись 1, № 8, л. 100 и сл. — [28] Уотерс. Химия свободных радикалов. Изд. иностр. литер., М., 1948, стр. 11, 14. — [29] Harries, B., **37**, 2708 (*1904*); **38**, 1195 (*1905*). — [30] А. И. Якубчик. Развитие исследований С. В. Лебедева по изучению строения синтетических каучуков. Сб. „Академик Сергей Васильевич Лебедев“. Изд. АН СССР, М., 1954, стр. 197. — [31] Whitby, Gallay, Canad. J. Res., **6**, 280, (*1932*). — [32] Е. Н. Гапон, ЖОХ, **1**, 765—769 (*1931*). — [33] Е. Н. Гапон, ЖРФХО, **62**, 1385 (*1930*). — [34] Е. Н. Гапон, ЖОХ, **1**, 781 (*1931*). — [35] Е. Н. Гапон, ЖОХ, **1**, 779 (*1931*). — [36] Carothers, Ind. a. Eng. Ch., **26** (*1934*); Усп. химии, **3**, 827 (*1934*). — [37] Л. А. Чугаев, Новые идеи в химии. Сборник 6, Пгр., 113 (*1914*). — [38] Тр. III Менделеевского съезда, 99 (*1922*). — [39] А. М. Бутлеров, Соч., **1**, Изд. АН СССР, 1953, стр. 321. — [40] С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, ЖРФХО, **61**, 2175 (*1929*). См.

также настоящее изд., стр. 193. — [41] М. Д. Львов, ЖРФХО, **7**, 246 (*1875*). — [42] А. Н. Вышнеградский, ЖРФХО, **7**, 165 (*1875*). — [43] С. В. Лебедев, И. А. Андреевский, А. А. Матюшкина, ЖРФХО, **54**, 223 (*1922*). — [44] С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, ЖРФХО, **61**, 2176 (*1929*). — [45] Л. Г. Гурвич, ЖРФХО, **42**, 949 (*1910*); **43**, 820, 1124, 1736 (*1911*); **45**, 1249, 1388, 1390 (*1913*); **48**, 997 (*1916*); **54**, 223 (*1922*). — [46] С. В. Лебедев, Ю. А. Боргман, ЖОХ, **5**, 1595 (*1935*). — [47] Академия наук Союза ССР. Пятилетний план работ химической ассоциации (1933—1937), часть вторая, М.—Л., Изд. АН СССР, 1933, стр. 70. — [48] Е. В. Алексеевский. Общий курс химии защиты, ч. I, ОНТИ, Л., 1935, стр. 118. — [49] С. В. Лебедев, ЖРФХО, **61**, 2151 (*1929*). — [50] С. В. Лебедев, А. И. Якубчик, Тр. IV Менделеевского съезда, 136 (*1925*); ЖРФХО, **59**, 981 (*1927*); **60**, 793 (*1928*). — [51] С. В. Лебедев, А. И. Якубчик, ЖРФХО, **61**, 551 (*1929*). — [52] Paal, B., **45**, 2221 (*1912*). — [53] Young, Meir, Vinograd, Bollinger, Kaplin, Linden, J. Am. Ch. Soc., **69**, 2046 (*1947*). — [54] Б. А. Казанский, Гостунская, Грагер, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, № 4, 670 (*1953*). — [55] Zigler, A., **511**, 64 (*1934*). — [56] А. И. Якубчик, В. М. Жабина, А. Е. Мальцева, Синтетич. каучук, **4**, № 6, 50 (*1935*). — [57] А. И. Якубчик, А. А. Васильев, В. М. Жабина, ЖПХ, **17**, № 3, 107 (*1944*). — [58] С. В. Лебедев, В. Я. Штерн, ЖОХ, **2**, 249 (*1932*). — [59] С. В. Лебедев, А. И. Гуляева, А. А. Васильев, ЖОХ, **5**, 1421 (*1935*). — [60] ЖРФХО, **44**, 1003 (*1912*). — [61] А. Г. Бергман, ЖРФХО, **52**, 24 (*1920*). — [62] С. В. Лебедев, И. А. Андреевский, А. А. Матюшкина, ЖРФХО, **54**, 223 (*1922*). — [63] С. В. Лебедев, Я. М. Слободин, ЖОХ, **4**, 23 (*1934*). — [64] С. В. Лебедев, Н. А. Кудрявцев, ЖОХ, **5**, 1859 (*1935*). — [65] Я. М. Слободин, ЖОХ, **22**, 1958 (*1952*). — [66] Ю. А. Горин, К. Б. Пиотровский, Усп. химии, **18**, 616 (*1949*). — [67] Ю. А. Горин, Сб. „Академик Сергей Васильевич Лебедев“, Изд. АН СССР, 1954, стр. 213. — [68] С. Р. Сергиенко, Сб. „Академик Сергей Васильевич Лебедев“, Изд. АН СССР, 1954, стр. 235. — [69] П. И. Захарченко, К. Б. Пиотровский, Хим. промышл., 257—261 (*1954*).

Ю. А. ГОРИН и С. А. СУББОТИН

РАБОТЫ С. В. ЛЕБЕДЕВА В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА КАУЧУКА[1]

Огромное значение каучука для развития всего народного хозяйства и средств обороны определилось уже давно. В настоящее время трудно назвать такую отрасль деятельности человека, в которой каучук и каучукоподобные продукты не находили бы применения в виде тех или иных резиновых изделий. Отсюда нетрудно видеть, какое важное значение имело решение проблемы синтеза каучука в промышленном масштабе, особенно для стран, не обладающих природными источниками каучука.

Каучук принадлежит к классу высокомолекулярных соединений, имеющих очень тонкую и сложную структуру, познание и воспроизведение которой являются сложнейшими проблемами науки.

Для нашей страны вопрос о синтезе каучука имел первостепенное значение. Не обладая собственными ресурсами натурального каучука, Советский Союз полностью находился в иностранной зависимости в отношении снабжения каучуком отечественной резиновой промышленности и всего народного хозяйства в целом. Это обстоятельство явилось причиной того, что еще в 1918 г. В. И. Ленин дал указание Высшему совету народного хозяй-

---

[1] В основу статьи положен доклад на торжественном заседании, посвященном памяти акад. С. В. Лебедева в ознаменование 75-летия со дня его рождения.

ства (ВСНХ) заняться организацией работ по промышленному синтезу каучука.

Для того чтобы понять, насколько сложной была эта задача, необходимо хотя бы вкратце остановиться на состоянии работ по синтезу каучука к тому времени. Известно, что первые шаги в области синтеза каучука были сделаны еще в XIX в. Исследованиями, проведенными рядом ученых, было установлено, что натуральный каучук является полимером изопрена и что полимеризацией последнего может быть получено каучукоподобное вещество.

Вопрос о синтезе каучука как об актуальной практической задаче впервые возник в 1909 г. В это время начала развиваться автомобильная промышленность, в связи с чем значительно увеличилась потребность в каучуке. Так как в тот период каучук главным образом добывался из дикорастущих деревьев, то удовлетворение увеличивающегося спроса на него было связано с большими затруднениями и вызвало резкое повышение цен на каучук.

К этому периоду времени было выяснено, что способностью превращаться в каучукоподобные продукты обладает не только изопрен, но и диизопропенил (И. Л. Кондаков, 1900—1901 гг.), а также дивинил (С. В. Лебедев, 1910 г.), т. е. вещества, представляющие собой ближайшие гомологи изопрена. Таким образом, были созданы основные научные предпосылки для синтеза каучука.

Дальнейшая задача заключалась в том, чтобы, во-первых, на основе доступного сырья разработать промышленные способы получения исходных мономеров и, во-вторых, найти методы превращения последних в каучукоподобные продукты, обладающие необходимыми свойствами. Разработкой указанных вопросов усиленно занялись в России, Германии и Англии. Исследования, выполненные в этих направлениях на протяжении 1909—1915 гг., привели к ряду новых открытий, имевших большое значение для решения проблемы синтеза каучука. Были разработаны некоторые новые способы получения исходных мономеров. В частности, в России И. И. Остромысленский предложил два способа получения дивинила, основанные на использовании в качестве исходного сырья этилового спирта. Б. В. Бызов разрабатывал метод получения ди-

винила пиролизом нефти и некоторых ее погонов. К этому времени относится также открытие английскими химиками способа полимеризации диеновых углеводородов с помощью металлического натрия (Метьюс и Стрендж, 1909 г.). В тот же период С. В. Лебедевым были проведены классические исследования в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов, установившие основные закономерности полимерных превращений соединений этого класса [1]. Кроме того, были получены первые данные о строении синтетических каучукоподобных полимеров. Однако практическая задача получения каучука синтетическим путем оставалась неразрешенной. Предложенные способы получения мономеров были весьма сложны и недостаточно эффективны и не могли быть реализованы в промышленности. Полученные образцы синтетического каучука обладали рядом общих признаков с натуральным каучуком, но все они при рецептурной технике изготовления резиновых смесей в тот период по качеству значительно уступали ему. О качестве резины из синтетического каучука того времени лучше всего говорит опыт применения так называемого метилкаучука из диизопропенила, производство которого было организовано в блокированной Германии в течение первой мировой войны.

Качество автомобильных шин, а также ряда других изделий из метилкаучука было настолько низким, что выпуск его вскоре после окончания войны был прекращен [2—3]. Таким образом, проблема технического синтеза каучука разрешена не была. Нужны были новые пути, новые направления, которые могли бы привести к решению этой сложной задачи.

Совещание ученых, участником которого был и С. В. Лебедев, специально созванное ВСНХ в связи с необходимостью решения проблемы технического синтеза каучука в нашей стране, предложило, с одной стороны, начать работы в направлении проверки способа И. И. Остромысленского — получение дивинила из смеси этилового спирта и уксусного альдегида, а с другой, продолжить работу проф. Б. В. Бызова по получению дивинила из нефти. Однако оба способа не смогли найти практического осуществления. Проверка способа Остромысленского показала, что выходы диви-

нила составляют около 6% (вместо 15—18%, указанных Остромысленским). Работы Б. В. Бызова также не давали достаточно эффективных результатов [4].

Необходимость создания сырьевой базы каучука в СССР побудила ВСНХ в начале 1926 г. объявить конкурс на лучший способ получения синтетического каучука. Срок конкурса был установлен 1 января 1928 г. По условиям конкурса необходимо было представить 2 кг каучука, описание способа его производства и заводскую схему.

Условия конкурса создавали возможность широкого участия в нем. Однако на конкурс было подано всего лишь несколько предложений. Причина заключалась в том, что, как указывалось выше, несмотря на ряд предпринимавшихся ранее попыток подойти к решению проблемы синтеза каучука, не было положительного практического опыта, на котором могли основываться участники конкурса.

С. В. Лебедева не смутили исключительные трудности, связанные с решением этой проблемы. Результаты проведенных им исследований, касающиеся полимеризации двуэтиленовых углеводородов с сопряженной системой двойных связей, показавшие возможность получения каучукоподобных веществ при полимеризации дивинила, и большой опыт в области химии непредельных углеводородов позволили ему принять участие в конкурсе. В установленный условиями конкурса срок С. В. Лебедевым был представлен полученный им и его сотрудниками образец дивинилового каучука и другие требуемые материалы.

В решении проблемы синтеза каучука выбор исходного мономера имеет большое значение. До того времени внимание и интерес химиков, работавших над этим вопросом, были направлены на изопрен и диизопропенил. Однако известные к тому времени методы получения этих углеводородов были настолько громоздки и сложны, что не давали никаких оснований для использования их в качестве исходных мономеров при разработке промышленного синтеза каучука. С. В. Лебедев ясно представлял себе, что дивинил как углеводород, обладающий более простой структурой, может быть получен с большей легкостью и из более доступного

сырья, чем изопрен или диизопропенил. Основываясь на открытой им в 1910 г. способности дивинила полимеризоваться с образованием каучукоподобного вещества, С. В. Лебедев выбрал его в качестве исходного каучукогена. В связи с этим перед С. В. Лебедевым встал вопрос о разработке метода получения дивинила из того или иного доступного и массового сырья, применение которого могло бы обеспечить промышленную реализацию синтеза каучука. Таким массовым сырьем, пригодным для промышленного использования, могли быть нефть и спирт.

Работы в области получения дивинила из нефти были начаты С. В. Лебедевым в Лаборатории химии нефти, организованной им в Ленинградском государственном университете в 1925 г. В этой лаборатории под руководством С. В. Лебедева группой студентов-дипломников было проведено изучение пиролиза различных нефтяных фракций с целью получения дивинила, необходимого для синтеза каучука [5]. Работами по получению дивинила пиролизом нефти и ее погонов были установлены оптимальные условия процесса и впервые четко показана зависимость выхода дивинила от качества и химической природы материала, подвергаемого пиролизу. Было найдено, что больше всего дивинила получается при пиролизе легких погонов, меньше — при пиролизе тяжелых фракций. В дальнейшем эти данные подтвердили многие исследователи, но в тот период еще не было четкости в этом вопросе и установленные С. В. Лебедевым зависимости внесли ясность в существовавшие представления.

Однако работы в области получения дивинила из нефти были оставлены ввиду хороших результатов, полученных в исследованиях по синтезу дивинила из спирта, начатых С. В. Лебедевым в лаборатории Военно-медицинской академии в связи с участием в конкурсе.

В этой лаборатории С. В. Лебедев с группой добровольно согласившихся участвовать в работе сотрудников приступил к исследованиям, ставившим своей целью получение дивинила, а из него — каучука с использованием в качестве исходного материала этилового спирта. Положительные результаты этих исследований,

достигнутые после напряженного двухлетнего труда, дали возможность представить на конкурс новый способ получения каучука из спирта.

Разработанный С. В. Лебедевым метод получения дивинила непосредственно из этилового спирта отличается простотой и оригинальностью по сравнению с другими способами. В известном ранее методе Остромысленского, дававшем сравнительно невысокий выход дивинила, процесс осложнялся необходимостью предварительного получения уксусного альдегида окислением или дегидрированием спирта. Заслуга С. В. Лебедева заключается в том, что он решил эту задачу совершенно по-новому, самым простым путем, предложив вести одновременно дегидрирование и дегидратацию спирта на смешанном катализаторе. Этот катализатор состоял из двух компонентов — дегидрирующего и дегидратирующего и способствовал превращению спирта в дивинил с достаточно высоким выходом, что обеспечило применение его в промышленности.

В дальнейшем были достигнуты большие успехи в области усовершенствования катализатора, давшие возможность значительно увеличить выход дивинила и приблизиться к теоретически возможному результату: они показали, что из всех методов способ, предложенный С. В. Лебедевым, был наиболее прогрессивным и удачным.

С. В. Лебедев и его ученики и сотрудники не только разработали промышленное оформление этого процесса, но и дали ему теоретическое обоснование, изучив его механизм.

Не менее сложной задачей являлся выбор промышленного метода полимеризации. В то время не было и не могло быть достаточной ясности в вопросе о влиянии способа полимеризации на качество получаемого каучука. Поэтому при решении этой задачи в основном приходилось руководствоваться данными о скорости протекания процесса полимеризации и количественном выходе каучука. Из известных к тому времени способов полимеризации лучше всего этим условиям, по мнению С. В. Лебедева, удовлетворял способ полимеризации с помощью металлического натрия. Данный способ позволяет проводить процесс при относительно низких температурах и получать каучукоподобные полимеры почти с количествен-

ным выходом. В то же время С. В. Лебедев своими исследованиями показал, что перечисленным условиям совершенно не соответствовал казавшийся наиболее простым метод термополимеризации, связанный с частичным образованием жидких, циклических димеров. Поэтому С. В. Лебедев остановился на способе полимеризации дивинила металлическим натрием.

При выборе указанного способа у С. В. Лебедева, естественно, оставались сомнения в его полной пригодности в связи с имевшимися в литературе сообщениями о низкой прочности резины из натрий-дивинилового каучука. Имелись также данные о существенном отличии структуры натрий-дивинилового каучука от натурального. Однако сведения о свойствах этого каучука, существовавшие к тому времени, Сергей Васильевич считал совершенно недостаточными для того, чтобы отказаться от использования способа полимеризации дивинила натрием.

Дальнейшие работы, определившие возможность значительного улучшения прочностных характеристик резиновых смесей из натрий-дивинилового каучука при введении в них активных наполнителей, показали, что выбранный С. В. Лебедевым способ синтеза каучука был весьма удачен [6].

Научно-техническая экспертиза признала способ С. В. Лебедева очень ценным и заслуживающим дальнейшей разработки. С. В. Лебедев и его сотрудники были премированы.

В 1928 г. была организована Лаборатория синтетического каучука Резинотреста при Ленинградском университете. В этой лаборатории за короткие сроки были получены данные, необходимые для строительства опытного завода. Наряду с дальнейшей разработкой способов получения дивинила из спирта и полимеризации его в каучук в этой лаборатории были начаты широкие исследования по изучению свойств и методов применения натрий-дивинилового каучука. Эти исследования показали, что натрий-дивиниловый каучук (СКБ) без введения в него активных наполнителей имеет низкие прочностные характеристики и подобно другим, известным в то время видам синтетического каучука не может найти практического применения. Однако в смеси с активной сажей

натрий-дивиниловый каучук по совокупности механических свойств, в частности эластичности, превосходил другие синтетические каучуки. Было установлено, что натрий-дивиниловый каучук с успехом может быть применен вместо натурального в производстве большинства резиновых изделий и тем самым доказана полная целесообразность организации его промышленного производства [7]. До этого задача сколько-нибудь широкого применения синтетического каучука оставалась экспериментально неразрешенной.

Блестящим подтверждением правильности оценки технического значения натрий-дивинилового каучука явились весьма положительные результаты испытания автопокрышек с протектором из СКБ в тяжелых дорожных и климатических условиях Каракумского автомобильного пробега.[1]

Тем самым была практически доказана несостоятельность в свое время широко распространенного мнения о том, что синтетический каучук является неполноценным заменителем или суррогатом натурального каучука.

В 1930 г. был построен и пущен Опытный завод синтетического каучука литера „Б“ по методу С. В. Лебедева. В основу строительства были положены результаты, полученные С. В. Лебедевым в Лаборатории синтетического каучука Резинотреста при Ленинградском университете. Эта лаборатория была целиком переведена на Опытный завод, где продолжала работу в направлении дальнейшей разработки и усовершенствования способа получения каучука из спирта.

Под непосредственным руководством С. В. Лебедева на Опытном заводе были созданы основы технологии контактного процесса превращения спирта в дивинил и выделения последнего в состоянии, пригодном для проведения процесса полимеризации; была разработана технология процесса полимеризации дивинила, а также процессов обработки „сырого“ полимера и превращения его в товарный каучук, пригодный для использования в резиновой промышленности.

---

[1] Этот автопробег был проведен в 1933 г. по маршруту Москва—Ташкент—Красноводск—Москва. Общая длина пройденного пути составляла 9400 км [8].

Полученные на Опытном заводе данные позволили вскоре перейти к проектированию и строительству больших заводов синтетического каучука.

Благодаря напряженной работе большого коллектива исследователей, химиков и технологов, проектировщиков, строителей и монтажников проектирование, строительство, пуск и освоение промышленных заводов синтетического каучука были осуществлены в исключительно короткие сроки.

Промышленность синтетического каучука, созданная Советским государством на основе работ С. В. Лебедева, достигла больших успехов в своём развитии и в настоящее время обеспечивает сырьем резиновую промышленность и народное хозяйство страны.

Основным исходным материалом, применяющимся на заводах синтетического каучука, является этиловый спирт, получаемый из сельскохозяйственных пищевых продуктов (зерно, картофель).

С. В. Лебедев, выступая в 1932 г. с докладом на VI Менделеевском съезде, указывал на необходимость быстрейшей организации производства этилового спирта из различных непищевых источников сырья для замены в промышленности синтетического каучука спирта, вырабатываемого из пищевых материалов. Это указание С. В. Лебедева в настоящее время реализуется на практике. В производстве синтетического каучука с каждым годом увеличивается потребление спирта, получаемого из непищевых источников, а именно: гидратацией этилена из газов крекинга и пиролиза нефти, гидролизом древесины и сбраживанием растворимых углеводов и из сульфитных щелоков.

Намечаемый в дальнейшем полный переход промышленности синтетического каучука на потребление спирта, получаемого из технического непищевого сырья, в особенности из этилена, содержащегося в газах нефтепереработки, даст возможность улучшить экономические показатели производства и значительно снизить стоимость синтетического каучука.

Другие страны, организовавшие производство синтетического каучука позднее Советского Союза, пошли по пути применения дивинила. В настоящее время свыше 80% всей мировой продукции

различных видов синтетического каучука выпускается на основе дивинила.

Необходимо указать, что в США со времени второй мировой войны в промышленности нашли применение способы получения дивинила, основанные на использовании спирта. По имеющимся данным, во время войны в США работал завод синтетического каучука, где в качестве исходного сырья потреблялся спирт. Выход давинила на затраченный спирт составлял около 60% от теоретически возможного.

Другой промышленный метод, который применялся в США в тот период и заключался в получении дивинила из спирта в две стадии, в принципе напоминал способ Остромысленского. Первоначально спирт дегидрировался или окислялся в уксусный альдегид, а затем смесь паров спирта с альдегидом пропускалась над катализатором, способствовавшим образованию дивинила. Выход последнего составлял около 65% от теоретически возможного.

Наш отечественный способ получения дивинила из спирта, предложенный С. В. Лебедевым и усовершенствованный в дальнейшем, дающий весьма значительные выходы дивинила, по своей эффективности превосходит способы, применяемые в США, и остается до сего времени непревзойденным.

Изучение научного наследства С. В. Лебедева показывает, как далеко вперед видел он пути развития синтеза каучука. В своем докладе на общем собрании Академии наук СССР в 1932 г. С. В. Лебедев говорил: „Синтез каучуков — источник бесконечного многообразия. Теория не кладет границ этому многообразию. А так как каждый новый каучук является носителем своей оригинальной шкалы свойств, то резиновая промышленность, пользуясь наряду с натуральным также и синтетическими каучуками, получит недостающую ей сейчас широкую свободу в выборе нужных свойств. Для одного каучука характерна большая механическая прочность, для другого — сопротивляемость истиранию, для третьего — стойкость при повышенных температурах, для четвертого — сохранение эластичности при низких температурах (морозостойкость) и т. д.

„Вот почему сейчас с полной уверенностью можно сказать, что резиновая промышленность недалекого будущего будет базироваться на нескольких каучуках — натуральном и синтетических“ [9].

Этот прогноз целиком оправдался на практике. Современная резиновая промышленность использует в качестве сырья многие виды синтетического каучука для изготовления изделий, имеющих то или иное назначение. Наряду с потреблением синтетических каучуков общего типа, идущих на изготовление массовых изделий, таких как автошины, резиновая обувь и другие, в резиновой промышленности применяется ряд каучуков, обладающих специальными свойствами: повышенными маслобензостойкостью, газонепроницаемостью, морозостойкостью, термостойкостью и т. п. Особые качества этих каучуков делают их весьма ценными для применения в различных отраслях современной техники.

С. В. Лебедев значительно опередил современную ему химическую мысль. Можно указать, что в 1929—1930 гг. под его руководством разрабатывались методы получения дивинила путем дегидрирования бутилена. В 1930—1931 гг. он и его сотрудники исследовали влияние на процесс полимеризации различных веществ с целью регулирования этого процесса. В 1932—1933 гг. С. В. Лебедев со своими учениками изучал процесс совместной полимеризации дивинила с изобутиленом. Все эти вопросы не потеряли актуальности в наши дни, но нужно было обладать исключительным даром научного предвидения, чтобы поставить их 25 лет тому назад.

Исследования С. В. Лебедева, получившие такой гигантский промышленный размах, нашли свое продолжение и развитие в работах его многочисленных учеников и сотрудников.

В ходе развития промышленности синтетического каучука, конечно, наметился ряд новых направлений, новых путей научного и технического прогресса, но большинство из них своими истоками и корнями связаны либо с теми работами, которые были начаты при жизни С. В. Лебедева, либо с высказанными им предложениями и мыслями.

Дело, созданное С. В. Лебедевым, живет и развивается, его научное наследие продолжает служить дальнейшему прогрессу обширной области синтеза каучука.

В своей монографии „Исследование в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов", опубликованной в 1913 г., С. В. Лебедев указывал, что это „исследование является лишь фрагментом преимущественно экспериментальной стороны того образа, который получит со временем эта область. Большое теоретическое значение и непосредственное соприкосновение с техникой приготовления искусственных каучуков обещает ей быстрое развитие" [1]. С. В. Лебедеву, выдающемуся ученому нашей страны, удалось создать не только фрагменты этой области, но и заложить ее основы, на которых развивается и растет новая отрасль химической промышленности — производство синтетического каучука.

Литература

[1] С. В. Лебедев. Исследование в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов. СПб., 1913; ЖРХО, **45**, 1249 (*1913*). См. также настоящее издание, стр. 9. — [2] K. Gottlob, Gummi-Zeit., **33**, 50 (*1919*). — [3] F. Hoffman, Ch. Z., **50**, 118, 1006 (*1926*). — [4] М. А. Лурье, Сб. „Синтетический каучук", № 1, 42 (*1932*). — [5] С. В. Лебедев, Г. М. Коган, С. В. Кацман, Б. Д. Кустря, В. Г. Моор, М. В. Угрюмова, Г. С. Шантарович, Сб. „Синтетический каучук", № 2, 11 (*1932*). См. также настоящее издание, стр. 377. — [6] С. В. Лебедев, С. А. Субботин, В. Ф. Евстратов, Тр. Опытн. зав. лит. „Б", **3**, 85 (*1933*). См. также: С. В. Лебедев, Жизнь и труды, Л., 1938, стр. 723. — [7] С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, С. А. Субботин, Б. Ф. Евстратов, Г. И. Бураков, А. И. Опалев, Тр. Опытн. зав. лит. „Б", **1**, 32 (*1933*). См. также: С. В. Лебедев, Жизнь и труды, Л., 1938, стр. 672. — [8] Е. Ф. Евстратов, Сб. „Синтетический каучук", № 6, 21 (*1933*). — [9] С. В. Лебедев, Сб. „Синтетический каучук", № 4, 4 (*1933*).

ПРИМЕЧАНИЯ К РАБОТАМ С. В. ЛЕБЕДЕВА

1

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДВУЭТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Эта монография была написана С. В. Лебедевым в 1912 г. на основе экспериментального материала, полученного в период 1908—1912 гг., и вышла в свет отдельным изданием в начале 1913 г.

Эти исследования явились предметом магистерской диссертации С. В. Лебедева, которая была им успешно защищена на заседании Совета Физико-математического факультета Петербургского университета 7 апреля 1913 г.

До выхода в свет монографии ее разделы были доложены автором на заседаниях Химического отделения Русского физико-химического общества и опубликованы отдельными статьями. В дальнейшем монография неоднократно была переиздана на русском языке и несколько сокращенный перевод ее был осуществлен на французский язык (см. Библиографию трудов С. В. Лебедева в настоящем издании, стр. 624).

Работа публикуется по тексту монографии, изданной отдельной книгой в 1913 г. В Архиве АН СССР хранится экземпляр этой книги, на котором сделана надпись рукой С. В. Лебедева: „Экземпляр бывший у меня на диспуте“.

В тексте этого экземпляра имеется ряд собственноручных пометок и поправок С. В. Лебедева. На основании этих поправок в тексте исправлены явные опечатки и неточности. Большая же часть пометок, сделанных С. В. Лебедевым, приводится здесь.

[1] Слова „неопределенно долгое время“ подчеркнуты С. В. Лебедевым и на полях поставлен восклицательный знак.

[2] С. В. Лебедев проводил исследование полимеризации эфиров акриловой кислоты в период 1906—1908 гг. Предварительные результаты этой работы

были им доложены в 1908 г. [ЖРФХО, **40,** 1133 (*1908*)]. К продолжению этих исследований он приступил вновь незадолго перед смертью.

[3] Пометка: „не количеств[енно]?“.

[4] Пометка: „как примеры!“.

[5] Слова „так сказать насильственно“ подчеркнуты С. В. Лебедевым и на полях надпись: „неудачно“.

[6] Пометка на полях: „полож[ение]“.

[7] Слова „почти всем“ подчеркнуты С. В. Лебедевым.

[8] Пометка на полях: „образован[ие] пинаконов аналогично трифенилметилу“.

[9] Пометка на полях: „мыслимы и другие, но не наблюдаются“.

[10] В этой фразе слова „свободных“ и „мало вероятно; такие системы очень неустойчивы“ подчеркнуты С. В. Лебедевым.

[11] Классификация процессов полимеризации по пяти типам, данная С. В. Лебедевым, в настоящее время имеет историческое значение.

[12] Слово „стильбена“ подчеркнуто С. В. Лебедевым и на полях надпись: „справка“.

[13] Слово „большинство“ подчеркнуто С. В. Лебедевым и над ним написано слово „антрацен!“, соединенное со словом „большинство“ стрелкой.

[14] Слово „ациметилены“ подчеркнуто С. В. Лебедевым.

[15] Слово „диазосоединений“ подчеркнуто С. В. Лебедевым.

[16] Пометка на полях „имена!!“.

[17] В слове „аллена“ окончание „а“ зачеркнуто С. В. Лебедевым и заменено на „ов“.

[18] От слова „представляет“ С. В. Лебедевым проведена стрелка вниз страницы, где на полях написано: „не точно выражено: полимерные формы алленов не стойки: диссоциируют и изомеризуются в дивинильные“.

[19] Перед словом „нацело“ С. В. Лебедевым сделана вставка слова „практически“ и на полях приписка: „как связать с постоянством дим[ер] $\rightleftarrows$ полим[ер]“.

[20] Пометка: „т. к. димер и полимер диссоциируют и взаимно превращаются“.

[21] В 1930—1931 гг. 1,4 пентадиен был синтезирован и идентифицирован [J. Am. Ch. Soc., **52,** 5060 (*1930*); **53,** 1505 (*1931*)].

[22] Приписка рядом с литературной ссылкой: „по коэф[фициенту] прело[мления] разделял на терпены и изотерпены“.

[23] Пометка рядом с литературной ссылкой: „синтезирован“.

[24] В левом нижнем углу страницы С. В. Лебедевым поставлен вопросительный знак и написано слово „взято“.

[25] В декабре 1909 г., кроме указанного С. В. Лебедевым доклада, им на эту же тему было сделано сообщение на XII съезде русских естествоиспытателей и врачей (см. Библиографию работ С. В. Лебедева).

[26] С. В. Лебедевым добавлена литературная ссылка: „Г а р р и е с, А., **395,** 243 (*1913*)“.

[27] Вопросительный знак у структурной формулы циклогептадиена зачеркнут С. В. Лебедевым.

[28] О роли кислорода при процессе полимеризации см. более поздние работы С. В. Лебедева с сотрудниками (см. настоящее издание, стр. 454).

[29] В дальнейшем работами С. В. Лебедева с сотрудниками (см. настоящее издание, стр. 454) было показано, что относительно количества димера и полимера при одной и той же температуре изменяются в зависимости от наличия кислорода и продуктов окисления в системе и мономере.

[30] От этой литературной ссылки С. В. Лебедевым проведена стрелка и сделана приписка: „Нагревал мирцен, дипентен и пинен при 30°, дипентен почти не изменялся, пинен — в камедь (колофин)“.

[31] Пометка на полях: „проверить“.

[32] „Запах сильно напоминающий мирцен“. Далее: „Если принять во внимание температуру кипения, низкий показатель преломления и своеобразный запах, то можно прийти к выводу, что здесь имеется вещество CH с открытой цепью, которое могло бы образоваться следующим образом из двух молекул изопрена:“. Далее: „С помощью озона, может быть, удалось бы привести доказательство этому“.

[33] Пометка на полях: „справка“.

[34] Пометка на полях: восклицательный знак.

[35] Пометка на полях: цифра „1.4556?“.

[36] Пометка на полях: „У Гарриеса n_D — 1.4673, d^{15} — 0.8023 B. 35.3266“.

[37] Пометка: „Гарриес n^{20} 1.4962, d^{20} 0.8286?“.

[38] С. В. Лебедевым добавлено перед словом „нацело“ „практически“ и на полях пометка; „важный пропуск“.

[39] Приписка на полях: „!!! Это случай сложной изомеризации, нет обычного отношения“.

[40] Пометка на полях: „противоречие“.

[41] Пометка на полях: „надо было взять другой обычный полимер“.

[42] Пометка на полях: „Как же образуется полимер нацело? Практически нацело“.

[43] Две последние фразы этого абзаца подчеркнуты С. В. Лебедевым на полях.

[44] Пометка: „справку прочесть“.

[45] Слово „изображает“ зачеркнуто С. В. Лебедевым и заменено словом „представляет“.

[46] На полях приписка: „так же (3) и (6), но это не наблюдалось мною“.

[47] От литературной ссылки С. В. Лебедевым поставлена стрелка и сделана приписка: „этого нет“.

[48] Слово „доминирующее“ подчеркнуто С. В. Лебедевым.

[49] Пометка на полях: „Недостаточно подтверждено изучением второго димера“.

[50] Этот абзац подчеркнут С. В. Лебедевым на полях.

[51] Пометка на полях: „Приращение электроп. при одинаковом развед[ении] пропорционально основности“.

[52] Пометка на полях: „обдумать“.

[53] Пометка на полях: „вспомнить“.

[54] Пометка на полях: „обдумать, см. Гарриес“.

[55] Пометка на полях: „справка“.

[56] Фраза „Гораздо естественнее можно объяснить получение тождественных полимеров Остромысленского, опираясь на формулу Борровса“ зачеркнута С. В. Лебедевым и добавлено: „отщепл[ение] брома от двух соседних витков спирали и послед[ующей] изомеризац[ией]“.

[57] Пометка на полях: „Подтверждено Гарриесом“.

[58] Пометка: „В первой формуле показано, как будут расположены атомы брома в такого рода полимерной цепи“.

[59] Полимеризацию дивинила, являющегося в настоящее время основным мономером при синтезе каучука, впервые наблюдал С. В. Лебедев (1910 г.). В дальнейшем им было уделено большое внимание не только вопросу полимеризации этого углеводорода, но и изучению свойств получаемых при этом полимеров, а также вопросу разработки методов получения дивинила (см. Библиографию трудов С. В. Лебедева в настоящем издании, стр.630).

[60] Пометка на полях: „переделать“.

[61] Пометка на полях: „переделать“. Над этим словом стоит буква „н“, обведенная кружком.

[62] Слова „но и это предположение может не подтвердиться. Сходство озонидов может при ближайшем изучении оказаться чисто внешним“ зачеркнуты С. В. Лебедевым.

[63] От цифр 1, 2 С. В. Лебедевым проведена вверх стрелка к цифрам 6, 8 в названии „диметил-4,6-ментадиен-6,8“.

[64] Пометка на полях: „есть и удачн[ые] опыты ± !!!“.

[65] Пометка на полях: „пров[ерить] номенкл[атуру]“.

[66] Пометка на полях: „провер[ить]“.

[67] Пометка на полях: „проверить“.

[68] Цифры 8,5 и 9,5 подчеркнуты С. В. Лебедевым, и на полях возле цифры 9,5 надпись: „несоответствие см. выше“.

[69] Пометка на полях: „пров[ерить]“.

[70] Пометка: „испр[авить] прочесть мою статью“.

[71] Пометка на полях: „патент“.

[72] С. В. Лебедевым указано, что фраза „При озонировании и т. д.“ должна начинаться с новой строки. На полях приписка с левой стороны: „поправка на диффуз[ию]“ и с правой стороны: „неясно, непр[едельности] нет“.

[73] Пометка на полях: „проверить с кривыми“.

[74] Цифры 1.47 и 0.73 подчеркнуты С. В. Лебедевым.

[75] Пометка на полях: „обдумать“.

[76] Пометка на полях: „соответственное ли давление?“.

[77] Пометка на полях: „Почему? 51° (симм. алл.). Этот расчет был произведен, когда я не имел ввиду исследов[ать] сим. ди. м. аллен“.

[78] На полях С. В. Лебедевым указана вставка слова „значительно“ после слова „атома“.

2

О ДЕЙСТВИИ НЕКОТОРЫХ СИЛИКАТОВ НА НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

[1] Первая статья С. В. Лебедева из цикла исследований в области полимеризации была опубликована им в 1909 г. и посвящена вопросу полимеризации двуэтиленовых углеводородов (см. Библиографию трудов С. В. Лебедева в настоящем издании, стр. 625). В дальнейшем он исследовал также полимеризацию этиленовых углеводородов и опубликовал по этому вопросу ряд статей. Серия работ по полимеризации публиковалась под общим названием: „Исследования в области полимеризации“. В настоящем сборнике помещена только часть статей из этой серии. При этом сохранена нумерация статей, данная автором. Настоящая статья была впервые опубликована в „Журнале Русского физико-химического общества“ в 1925 г., а затем переиздана на немецком и русском языках (см. Библиографию трудов С. В. Лебедева ниже, стр. 627).

В настоящем издании статья печатается по тексту первой публикации. Исследования С. В. Лебедева в области полимеризации этиленовых углеводородов под влиянием силикатов нашли в дальнейшем применение в ряде отраслей промышленности. Значение этих исследований для разработки способов химической переработки нефти показано в обзорной статье С. Р. Сергиенко (см. Сб. „Академик Сергей Васильевич Лебедев“. Изд. АН СССР, 1954, стр. 235).

[2] В дальнейшем С. В. Лебедев совместно с С. М. Орловым (работа опубликована после смерти С. В. Лебедева в 1935 г.; см. Библиографию трудов С. В. Лебедева ниже, стр. 632) показал, что псевдобутилен (симметрично замещенный этилен) в присутствии больших количеств флоридина при длительном контакте с ним полимеризуется и дает смесь полимерных форм, из которых были выделены димер и тример.

[3] В дальнейшем С. В. Лебедев подробно изучил полимеризацию под влиянием флоридина изобутилена, амиленов и псевдобутилена, деполимеризацию полимерных форм изобутилена и амилена, а также изомеризацию некоторых непредельных углеводородов (см. настоящее издание, стр. 193 и Библиографию трудов С. В. Лебедева, стр. 627).

[4] В 1923 г. С. В. Лебедев получил патент на способ разделения смесей этиленовых и полиэтиленовых углеводородов (советский патент № 1239, класс 12 „О“; заявлен 23 I 1923). О выдаче патента опубликовано 30 V 1926.

3

О ПОЛИМЕРНЫХ ФОРМАХ ИЗОБУТИЛЕНА

[1] См. примечание [1] к работе 2.

[2] Статья впервые была опубликована в „Журнале Русского физико-химического общества“ в 1929 г., а затем переиздана на немецком и русском языках (см. Библиографию трудов С. В. Лебедева в настоящем издании, стр. 629).

В настоящем издании статья печатается по первой публикации. Некоторые опечатки исправлены по рукописи С. В. Лебедева, хранящейся в Архиве АН СССР.

[3] Статья напечатана в „Журнале Русского физико-химического общества“ [**62**, 1051 (*1930*)].

[4] Результаты дальнейших исследований по активации флоридина см. настоящее издание, стр. 498.

4

О ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ФОРМ ИЗОБУТИЛЕНА

[1] См. примечание [1] к работе 2.

[2] Статья впервые опубликована в „Журнале Русского физико-химического общества“ в 1930 г., а затем была переиздана на немецком и русском языках (см. Библиографию трудов С. В. Лебедева в настоящем издании, стр. 630).

В настоящей книге статья печатается по первой публикации. Некоторые опечатки исправлены по рукописи С. В. Лебедева, хранящейся в Архиве АН СССР.

[3] Более подробно о деполимеризации триизобутилена см. настоящее издание, стр. 223.

5

О ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИИЗОБУТИЛЕНА

[1] См. примечание [1] к работе 2.

[2] Работа впервые опубликована в „Журнале общей химии“ в 1934 г., а затем перепечатана в сборнике „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“ (см. Библиографию трудов С. В. Лебедева ниже, стр. 631). Статья печатается по первой публикации.

6

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

[1] Статья написана С. В. Лебедевым в конце 1931 г. и является частью незаконченной статьи. В Архиве АН СССР обнаружен следующий план задуманной статьи:

„I. О нестойких молекулах. II. О полимерии. III. О силах, удерживающих молекулу мономера в полимере (об ассоциации и полимеризации). Об изменении запаса энергии при полимеризации. О каталитических возбудителях полимеризации. О типах полимеризации. О частичном весе высокомолекулярных форм“.

С. В. Лебедев успел написать только два первых раздела задуманной работы: о нестойких молекулах и о полимерии. Эти разделы статьи были напечатаны в сборнике „Синтетический каучук“, изданным Управлением СК в 1932 г. под общим названием „О полимерии“. При издании в 1938 г. сборника работ С. В. Лебедева этой статье было дано название „О полимеризации. О нестойких молекулах“.

При публикации в настоящем издании восстановлено название статьи, данное ей С. В. Лебедевым.

При подготовке статьи к публикации внесен ряд поправок и исправлены явные опечатки, допущенные как при первой публикации, так и при последующей ее перепечатке.

7

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Часть I. **Гидрогенизация этиленовых соединений с открытыми цепями и их смесей. Гидрогенизация смесей как метод суждения о структуре непредельных соединений**

В текст статьи внесены исправления согласно списку опечаток, помещенных в „Журнале Русского физико-химического общества“ [**57**, вып.1—2, 3-я стр. обложки (*1925*)].

[1] На протяжении 1921—1934 гг. С. В. Лебедев с сотрудниками провел широкие исследования в области каталитической гидрогенизации различных непредельных соединений: этиленовых производных с открытыми цепями и их смесей, этиленовых производных с двойной связью в шестичленном цикле и их смесей, двуэтиленовых соединений (преимущественно с сопряженной системой двойных связей) и ацетиленовых производных.

В настоящей книге помещены основные работы С. В. Лебедева в этой области. Полный перечень опубликованных работ С. В. Лебедева по гидрогенизации непредельных соединений приведен в Библиографии (см. ниже, стр. 627).

Ведущей идеей исследований С. В. Лебедева по каталитической гидрогенизации является выяснение зависимости скорости и характера гидрогенизации от строения молекулы гидрогенизируемого соединения. Гидрогенизация этиленовых соединений с открытыми цепями и их смесей — первая работа С. В. Лебедева в этой области — была выполнена на Кафедре общей химии Военно-медицинской академии и напечатана в „Журнале Русского химического общества“ за 1925 г. (**56**, стр. 265), в „Journal of the Chemical Society (London)“ за тот же год (**127**, стр. 417) и в сборнике „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“ (Л., 1938, стр. 281).

В настоящем сборнике текст статьи полностью соответствует тексту, напечатанному в „Журнале Русского химического общества“.

[2] Современная теория каталитической гидрогенизации дает объяснение про-

тиворечивым, на первый взгляд, экспериментальным данным о различном порядке реакции [А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, **4,** 339 (*1945*)].

[3] Намеченное исследование каталитической гидрогенизации азотсодержащих и гетероциклических соединений не было выполнено в связи с тем, что начиная с 1928 г. С. В. Лебедев полностью посвятил себя работам в области синтеза каучука.

[4] Описание конструкции прибора дано в сборнике „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“ (Л., 1938, стр. 381).

[5] Найденные С. В. Лебедевым закономерности при гидрогенизации этиленовых соединений с открытыми цепями различных степеней замещения и их смесей были им распространены на этиленовые производные с двойной связью в шестичленном цикле [ЖРХО, **61,** 2151 (*1929*)].

[6] Позднее на основании изучения обширного экспериментального материала С. В. Лебедев пришел к следующим выводам по гидрогенизации бинарных смесей этиленовых соединений: „Внимательное изучение формы кривых большого числа бинарных смесей, а также нескольких, правда очень редких, отклонений от типичной формы описанного процесса заставляет думать, что для тех бинарных смесей, которые дают кривые с переломом, часто (а может быть даже всегда) на обеих ветвях кривой идет гидрогенизация обоих компонентов одновременно. К этому же заключению приводит произведенное для нескольких пар изучение распределения водорода между компонентами бинарной смеси в разных фазах процесса.

„В некоторых парах на обеих ветвях кривой гидрогенизуются практически чистые компоненты, в других — аналитически расчленяемые смеси.

„Вместе с тем мы можем констатировать, что среди изученной сотни бинарных смесей открытых и циклических производных этилена положение перелома кривой такое, какое отвечает последовательной гидрогенизации чистых компонентов смеси“ [ЖРХО, **61,** 2152 (*1929*)].

8

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Статья II. **Гидрогенизация сопряженных систем**

[1] Работа выполнена на Кафедре общей химии Военно-медицинской академии, напечатана в „Журнале Русского химического общества“ за 1927 г. (**59,** стр. 981), в „Journal of the Chemical Society (London)“ за 1928 г. (стр. 823) и в 1938 г. в сборнике „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“ (стр. 328).

В настоящем издании работа печатается по тексту статьи, напечатанной в „Журнале Русского химического общества“.

[2] См. также стр. 9 настоящего издания.

[3] Кроме Пааля, некоторые другие исследователи [G. Vavon, Bull. [**4**], 41, 81, 1598 (*1927*); Ingold a. Shah, J. Ch. Soc., **5**, 885 (*1930*)] также придерживались взглядов, согласно которым двойные связи сопряженных систем гидрогенизируются одновременно, и в результате присоединения к такой системе водорода образуется смесь неизмененного исходного соединения и продукта его полного гидрирования.

С. В. Лебедев своими работами показал неправильность данных взглядов и установил, что для большинства двуэтиленовых соединений с сопряженной системой двойных связей присоединение первой молекулы водорода происходит по всем возможным направлениям — 1,2; 3,4 и 1,4 (II тип классификации).

Последующими исследованиями ряда авторов [Dupont, C. r., **205**, 805 (1937); Ioung, Meier, Vinograd, J. Am. Ch. Soc., **69**, 2046 (1947)] указанные выводы С. В. Лебедева были полностью подтверждены.

Что касается соединений, гидрогенизация которых по мнению С. В. Лебедева протекает по I типу, т. е. соединений, присоединяющих водород сначала избирательно в 1,4, а затем в 2,3 положение, то в настоящее время имеются исследования, относящие указанные соединения ко II типу.

Так, Б. А. Казанским и Н. И. Поповой [Изв. АН СССР, ОХН, **3**, 422 (*1952*)] установлено, что кривые гидрогенизации диизокротила в присутствии различных катализаторов (платиновая и палладиевая чернь, скелетный никель) обнаруживают ясно выраженный перелом после присоединения одной молекулы водорода. Однако, несмотря на такой признак избирательности процесса, подробное исследование состава продуктов реакции после присоединения одной молекулы водорода показало, что процесс идет неизбирательно, т. е. во всех возможных направлениях по II типу.

[4] При гидрогенизации пипериновой кислоты в присутствии различных катализаторов (платиновая чернь и коллоидный палладий) С. В. Лебедев показал, что положение критической точки гидрогенизации зависит от природы катализатора [ЖРХО, **61**, 560 (*1929*)].

[5] Позднее на основании анализа материала, полученного при гидрогенизации однозамещенных ацетиленов (изопропилацетилена и фенилацетилена), С. В. Лебедев пришел к выводу, что прямолинейная диаграмма гидрогенизации сопряженных систем II типа не выражает точно течение процесса; ее можно лишь рассматривать как приближенную.

Фактически изменение концентраций веществ в процессе гидрогенизации двуэтиленовых соединений с сопряженной системой двойных связей выражается кривыми линиями [ЖОХ, **2**, 254—255 (*1932*)].

[6] Хотя в опубликованных работах С. В. Лебедева не приводятся экспериментальные данные по гидрогенизации соединений, относящихся к IV типу классификации, в литературе можно найти несколько примеров данной реакции.

Гебель [Ber. Deutsch. Pharm. Ges., **32**, 115 (*1922*)] наблюдал, что метистицин гидрируется по стадиям (тип IVA).

По Маскату [(B., **64**, 779 (*1931*)] 1-фенилбутадиен и винилакриловая кислота также гидрируются селективно.

[7] Результаты указанной работы были опубликованы в статье „Действие сернистого ангидрида на некоторые непредельные углеводороды“ [Тр. Опытн. зав. лит. „Б“, вып. 4, 23 (1935)].

[8] Позднее на основании данных, полученных при гидрогенизации диизопропенила, С. В. Лебедев второе допущение признал более вероятным [ЖРХО, **60**, 819 (*1928*)].

9

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Статья III. **Гидрогенизация сопряженных систем**

[1] Работа выполнена на Кафедре общей химии Военно-медицинской академии и напечатана в „Журнале Русского химического общества“ за 1928 г. (**60**, стр. 793), в „Journal of the Chemical Society (London)“ за тот же год (**134**, стр. 2190) и в 1938 г. в сборнике „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“ (стр. 353). В настоящем издании печатается по тексту вышеуказанной статьи в „Журнале Русского химического общества“.

[2] См. также стр. 304 настоящего издания.

10

К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ ДИВИНИЛА ИЗ НЕФТИ И ЕЕ ФРАКЦИЙ

Статья впервые опубликована в 1933 г. в журнале „Синтетический каучук“ (№ 2, стр. 11), а затем в 1938 г. напечатана в сборнике „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“ (см. ниже Библиографию трудов С. В. Лебедева, стр. 630).

Работа печатается по тексту журнала „Синтетический каучук“.

В архиве С. В. Лебедева (Архив АН СССР, ф. 788, опись 1, № 22, л. 117—129) имеются добавления, сделанные рукой автора на полях экземпляра этой статьи, присланного для корректуры. Ниже приводятся эти добавления.

[1] „Температура плавления определялась так, как это делается для восков и жиров в открытой с обоих концов трубке диаметром около 3 мм. Конец трубки на один момент погружался в расплавленный бромид. В выгнутой трубке остается на конце столбик жидкого бромида, застывающий в форме пробочки. Трубка пробочкой вниз скрепляется с термометром и погружается в воду на глубину около 2—2.5 см. При подогревании воды момент плавления отмечается перемещением к верху бромидной пробочки. Опыт сравнительного определения температуры плавления обычным способом в закрытом капилляре и описанным выше показал, что определяемые обоими способами т. пл. практически совпадают“.

[2] „Регенерированный цинком газ с удобством может быть анализирован по содержанию двуэтиленовых помощью малеинового ангидрида (метод Дильса). Технику такого определения см.: А. Сукиевич и А. Чилингарян [ЖПХ, **4**, 745 (*1931*)]“.

[3] В статье, напечатанной в журнале „Синтетический каучук“ в №2, выводы отсутствуют. В архиве С. В. Лебедева имеется дополнительный лист, на котором рукой автора написаны выводы к этой работе.

В статье, печатаемой в настоящем издании, они приводятся.

11

О ПОЛУЧЕНИИ ДИВИНИЛА НЕПОСРЕДСТВЕННО ИЗ СПИРТА

Статья впервые опубликована в 1933 г. в „Журнале общей химии“, а затем напечатана в 1938 г. в сборнике „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“ (см. ниже Библиографию трудов С. В. Лебедева, стр. 630).

Работа печатается по тексту „Журнала общей химии“.

[1] Исследования процесса каталитического превращения в дивинил этилового спирта, начатые при жизни и продолженные после смерти С. В. Лебедева его учениками, привели к новым представлениям о механизме этой сложной реакции. Более подробно см.: Ю. А. Горин, ЖОХ, **16**, 283, 1089 (*1946*); Тр. ВНИИСК, **1**,5 (*1948*). Проблемы механизма органических реакций. Тр. Киевск. совещ. АН УССР, 318 (*1954*).

[2] Результаты изучения побочных процессов, сопровождающих образование дивинила при каталитическом синтезе его из спирта, см.: Ю. А. Горин, ЖОХ, **20**, 1596 (*1950*); Тр. ВНИИСК, **3**, 17 (*1951*).

[3] См. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, 1938, стр. 515.

[4] Дальнейшее исследование состава побочных продуктов, проведенное в разное время различными авторами, выявило ряд новых соединений. Выходы этих веществ были незначительны. Обнаруженные продукты перечислены в нижеприведенной таблице.

Вещество	Выход (в вес. %)	Автор
Пропилен.	Около 1.5.	Л. Х. Христиансен.
Изопрен.	Незначительное количество.	А. А. Петров.
Гептен. Гептадиен.	Незначительное количество, точно не установлен.	В. В. Корчмарек.
Бензол.	0.2—0.4.	Н. З. Андреев.

Вещество	Выход (в вес. %)	Автор
Этилбензол.	Незначительное количество, точно не установлен.	Я. М. Слободин.
Этилкротиловый эфир.	0.05.	Я. М. Слободин.
Этилвиниловый эфир.	Доказаны качественными реакциями, следы.	А. Жестков.
Дивиниловый эфир.		
Уксусноэтиловый эфир.	Около 0.03.	Н. З. Андреев.
Масляноэтиловый эфир.	Около 0.05.	М. В. Лихошерстов.
Непредельный октиловый спирт (октен-4-ол-1).	Незначительное количество, точно не установлен.	С. М. Ривкин.
Валерьяновый альдегид.	Около 0.05.	С. В. Лебедев.
Капроновый альдегид.	Около 0.03.	Г. Г. Коблянский.
Каприловый альдегид.	Около 0.02.	
Этилфенол.	Около 0.03.	М. В. Лихошерстов.
Крезолы.	Около 0.02.	

Можно предположить, что еще далеко не все вещества выделены из продуктов каталитического синтеза дивинила, однако количества их, повидимому, очень малы. См.: Ю. А. Горин, Тр. ВНИИСК, 3, 17 (*1951*).

12

О СИНТЕТИЧЕСКОМ КАУЧУКЕ И О СОЗДАНИИ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА В СССР

Доклад, прочитанный С. В. Лебедевым на заседании Академии наук СССР 18 ноября 1932 г. в Ленинграде. Впоследствии он был напечатан в 1933 г. в журнале „Синтетический каучук", а также в 1938 г. в сборнике „С. В. Лебедев. Жизнь и труды" (см. ниже Библиографию трудов С. В. Лебедева, стр. 630).

Работа печатается по тексту журнала „Синтетический каучук".

[1] Выход дивинила дальнейшими работами в области усовершенствования катализатора С. В. Лебедева был значительно увеличен. Эффективность действия современного усовершенствованного катализатора значительно превышает эффективность первоначального катализатора.

[2] В 1945 г. на базе Опытного завода синтетического каучука литера „Б" был создан Всесоюзный Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С. В. Лебедева.

[3] В настоящее время вследствие значительного увеличения активности катализатора и повышения выхода дивинила на затраченный спирт количество

образующихся побочных продуктов сильно уменьшилось. Они используются как в самой промышленности синтетического каучука, так и в других отраслях промышленности.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ТЕРМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИВИНИЛА

Работа была закончена после смерти С. В. Лебедева. Статья написана его учеником М. А. Хохловкиным (1899—1951) и направлена в июле 1935 г. в редакцию „Журнала физической химии", где и была опубликована в 1936 г. (см. ниже Библиографию трудов С. В. Лебедева, стр. 633). Редакция журнала значительно сократила статью, особенно в экспериментальной части работы.

При издании в 1938 г. сборника трудов С. В. Лебедева автором статьи М. А. Хохловкиным был восстановлен ее первоначальный объем и она в таком виде после редактирования проф. И. И. Жуковым была помещена в сборник. Статья печатается по тексту этого издания.

До выхода в свет статьи в „Журнале физической химии" краткое изложение работы было помещено в журнале „Синтетический каучук", № 1, 1936.

[1] Полимеризация дивинила при температурах ниже 100° была исследована Г. Г. Коблянским и К. Б. Пиотровским [см.: Синт. каучук, № 3, 3—7 (*1936*)].

[2] Работа, проведенная на заводе „Химгаз", была в 1936 г. опубликована в трудах этого завода (см.: В. Г. Моор, Н. В. Стригалова и Л. В. Шиляева. Материалы по крекингу, вып. 3. ОНТИ, 1936, стр. 147).

[3] В настоящее время является вполне доказанным, что димерная форма диеновых углеводородов сама по себе не играет роль катализатора в процессе полимеризации.

[4] Это принципиально важное наблюдение в дальнейшем явилось предметом специальных исследований. Было показано, что при тщательном удалении кислорода и перекисных соединений из аппаратуры и дивинила при нагревании последнего при 60° в течение длительного времени образования полимера не наблюдается, а имеет место образование только циклического димера (см.: Тр. Всесоюзн. Ордена Трудового Красного Знамени научно-исслед. инст. синт. каучука им. акад. С. В. Лебедева, вып. 2, Госхимиздат, 1948, стр. 18—22).

[5] Влияние набивки стекла в этой работе было изучено при температурах 130 и 150°. В выбранных условиях процесс полимеризации идет в основном в сторону образования димера (отношение димер : полимер, согласно данным, приведенным в этой работе при 130° для „чистого" дивинила, равнялось 16, а при 150° было еще выше). Учитывая, что в настоящее время установлено, что процесс димеризации диеновых углеводородов не является цепным процессом, становится понятным результат приведенных в работе опытов, не подтвердивших цепной характер процесса.

О ТЕПЛОТЕ ГОРЕНИЯ ДИВИНИЛА И ПРОДУКТОВ ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Работа в части экспериментальной была закончена в 1931 г. Написание статьи было поручено С. В. Лебедевым М. А. Хохловкину, но при жизни С. В. Лебедева она не была опубликована. Статья впервые опубликована в 1935 г. в „Трудах Опытного завода литера «Б» (**4**, стр. 46—60).

При издании в 1938 г. сборника трудов С. В. Лебедева „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“ статья была вновь отредактирована М. А. Хохловкиным в основном в стилистическом отношении и с некоторой перестановкой расположения материала. В экспериментальную часть изменений, кроме стилистических, внесено не было.

Работа печатается по тексту сборника „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“.

[1] Настоящая работа была первой в мировой литературе, посвященной экспериментальному определению теплот горения продуктов полимеризации дивинила и вообще синтетических каучукоподобных материалов. На основе полученных в этой работе данных был определен тепловой эффект процесса полимеризации дивинила, что имело большое практическое значение для освоения промышленного синтеза каучука, в частности при расчете аппаратуры для проведения процесса полимеризации. Тепловой эффект полимеризации в этой работе был определен косвенным путем, исходя из данных по теплотам горения продуктов полимеризации и самого мономера. В настоящее время широкое распространение получили методы определения теплового эффекта реакции полимеризации, основанные на непосредственном измерении его по ходу процесса.

[2] Теплота горения дивинила по данным Прозена и Россини равна для газообразного дивинила 607.907 ± 0.225 ккал./моль (при 25° и 760 мм) и для жидкого дивинила 602.788 ± 0.229 ккал./моль [Prosen, Rossini, J Res. National Bureau of Stand., Research Paper 1928, **34,** 59 (*1945*)]. Таким образом, данные, полученные С. В. Лебедевым с сотрудниками, в дальнейшем были подтверждены.

[3] После смерти С. В. Лебедева М. А. Хохловкиным была опубликована выполненная в экспериментальной части при жизни С. В. Лебедева работа „О теплоте горения изопрена и продуктов его полимеризации“ [ЖПХ, **9,** 1605 (*1936*). См. также: Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“ стр. 639]. Теплота горения газообразного изопрена оказалась равной 766.3 ккал./моль.

[4] По данным Хиггинса [Higgins, India Rubber World, **107,** 475 (*1943*)] теплота испарения дивинила при нормальной температуре кипения равна 99.8 кал./г.

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА ФЛОРИДИНОМ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

[1] См. примечание [1] к работе 2.

[2] Работа в основном была закончена при жизни С. В. Лебедева и опубликована после его смерти в „Журнале общей химии“ в 1935 г., а затем пере-

печатана в 1938 г. в сборнике „С. В. Лебедев. Жизнь и труды". Статья печатается по первой публикации.

[3] Результаты первых исследований С. В. Лебедева по активации флоридина см. настоящее издание, стр. 187.

[4] Работы С. В. Лебедева по полимеризации изобутилена и в особенности его исследования по низкотемпературной полимеризации изобутилена, описанные в этой статье, легли в основу разработки промышленного способа синтеза полиизобутилена и бутилкаучука.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

[1] Экспериментальная часть работы выполнена на Ленинградском опытном заводе литера „Б" под руководством С. В. Лебедева.

Статья написана после смерти С. В. Лебедева одним из авторов работы — А. И. Гуляевой, впервые опубликована в „Журнале общей химии" за 1935 г. (**5**, стр. 1421).

В настоящем сборнике статья печатается по тексту реферата, написанного В. Н. Львовым и помещенного в сборнике „С. В. Лебедев. Жизнь и труды" (Л., 1938, стр. 438).

В работе впервые показана принципиальная возможность получения дивинила каталитической гидрогенизацией винилацетилена в присутствии палладиевых катализаторов, а также гидрогенизацией винилацетилена водородом в момент выделения.

Учитывая возможность развития производства дешевого ацетилена на базе углеводородных газов, получение дивинила гидрогенизацией винилацетилена может приобрести промышленное значение.

БИБЛИОГРАФИЯ ТРУДОВ С. В. ЛЕБЕДЕВА

1899

Исследование трихлорметил-о-метоксифенилкарбинола. ЖРФХО, **31**, 955 (*1899*). (Краткое содержание доклада).

1900

Исследование трихлорметил-о-метоксифенилкарбинола. ЖРФХО, **32**, 197 (*1900*). То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938.

Реф.: С., *1900*, **II**, 326.

1905

В. А. Мокиевский. Некролог. ЖРФХО, **37**, 1155 (*1905*).

Химико-технические исследования рельсовой стали. Тр. Комиссии по исслед. рельсовой стали при Инст. путей сообщения. СПб., 1905.

1906

Перевод и предисловие к кн.: В. Рамзай. Современная химия. Изд. Риккера, СПб., 1906.

1907

Памяти Д. И. Менделеева. Горнозаводск. листок, № 99, Харьков (*1907*).

1908

Наблюдения над скоростями полимеризации некоторых непредельных соединений. ЖРФХО, **40**, 1133 (*1908*). (Краткое содержание доклада).

1909

О полимеризации двуэтиленовых углеводородов. ЖРФХО, **41**, 1818 (*1909*). (Краткое содержание доклада).

1910

О полимеризации двуэтиленовых углеводородов. Дневник XII съезда русских естествоисп. и врачей, отд. II, М., 1910, стр. 259. (Краткое содержание доклада).

О полимеризации двуэтиленовых углеводородов. Полимеризация дивинила. (Совместно с Н. А. Скавронской). ЖРФХО, **42**, 726 (*1910*). (Краткое содержание доклада).

О полимеризации двуэтиленовых углеводородов. Тип С=С—С=С. ЖРФХО, **42**, 949 (*1910*).
Реф.: С., *1910*, **II**, 1744.

1911

О полимеризации двуэтиленовых углеводородов. II. Полимеризация и изомеризация несимметричного диметилаллена. ЖРФХО, **43**, 820 (*1911*).
Реф.: С., *1911*, **II**, 1915.

О полимеризации двуэтиленовых углеводородов. III. Полимеризация дивинила. (Совместно с Н. А. Скавронской). ЖРФХО, **43**, 1124 (*1911*).
Реф.: С., *1912*, **I**, 1440.

Полимеризация двуэтиленовых углеводородов. IV. К вопросу о полимеризации несимметричного диметилаллена. ЖРФХО, **43**, 1735 (*1911*).
Реф.: С., *1912*, **I**, 1695.

Полимеризация и изомеризация несимметричного диметилаллена. ЖРФХО, **43**, 321 (*1911*). (Краткое содержание доклада).

1912

О полимеризации симметричного диметилаллена и триметилаллена. ЖРФХО, **44**, 1003 (*1912*). (Краткое содержание доклада).

О скоростях полимеризации двуэтиленовых углеводородов. ЖРФХО, **44**, 1003 (*1912*). (Краткое содержание доклада).

По вопросу о присоединении к сопряженной системе двойной связи: действие брома на диизопропенил. ЖРФХО, **44**, 1003 (*1912*). (Краткое содержание доклада).

1913

Исследование в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов. СПб., 1913.

То же. ЖРХО, **45**, 1249—1388 (*1913*).
Реф.: С., *1914*, **I**, 1402—1412.

То же. [С. Лебедев.] Recherches sur la polymérisation des hydrocarbures diethyhyleniques. Revue générale de chimie pure et appliqués. **17**, 129, 133, 145—150, 156—168, 179—184 (*1914*); **18**, 102—112 (*1915*); **19**, 62—65 (*1916*).
Реф.: С., *1914*, **II**, 615 : *1918*, **I**, 1002—1004.

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 15.
То же. Академик С. В. Лебедев. Сборник, Изд. АН СССР, 1954, стр. 63.
К вопросу об оптических свойствах четырехчленного кольца. ЖРФХО, **45**, 1388 (*1913*).
Реф.: С., *1914*, **I**, 1412.
Полимеризация как способ обнаружения алленовой группы C=C=C. ЖРФХО, **45**, 1390 (*1913*).
Реф.: С., *1914*, **I**, 1412.

1914

К вопросу о полимеризации ацетиленовых углеводородов. ЖРФХО, **46**, 621 (*1914*). (Краткое содержание доклада).
Полимеризация фенил-1-бутадиена-1,3. (Совместно с А. А. Ивановым). ЖРФХО, **45**, 935 (*1914*).

1916

Исследование в области полимеризации. VIII. Полимеризация фенил-1-бутадиена-1,3. (Совместно с А. А. Ивановым). ЖРФХО, **48**, 997 (*1916*).
То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 138.
Реф.: С., *1923*, **I**, 1539—1540.

1919

А. П. Дианин, ЖРФХО, **51**, 296 (*1919*). (Краткое содержание доклада).

1922

Исследование в области полимеризации. IX. О полимеризации несимметричного дифенилэтилена. (Совместно с И. А. Андриевским и А. А. Матюшкиной). ЖРФХО, **54**, 223 (*1922*).
То же. Untersuchungen in Gebiete der Polymerisation. IX. Über die Polymerisation des asym. Diphenilathylens. B., **56**, 2349 (*1923*).
То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 172.
Реф.: С., *1923*, **III**, 1014—1015; *1924*, **I**, 315.
К вопросу о полимеризации ацетиленовых углеводородов. Тр. III Менделеевского съезда, 1922, стр. 99. (Краткое содержание доклада).
То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 171.
К вопросу о полимеризации этиленовых соединений. Тр. III Менделеевского съезда, 1922, стр. 99. (Краткое содержание доклада).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 172.

1923

Растворы и радиоактивные вещества. Издано студентами Военно-медицинской академии по стенографической записи лекции. 1923.

Способ разделения смесей этиленовых и полиэтиленовых углеводородов. Советский патент № 1239, класс 120. Заявлен 23 I 1923. О выдаче патента опубликовано 30 V 1926.

1924

Исследование в области каталитической гидрогенизации непредельных соединений. Ч. 1. Гидрогенизация этиленовых соединений с открытыми цепями и их смесей как метод суждения о структуре непредельных соединений. (Совместно с Г. Г. Коблянским и А. И. Якубчик). ЖРФХО, **56**, 265 (*1924*).

То же. The Relative Rates of Catalytic Hydrogenation of Different Types of Unsatyrated Compounds. Part I. Aliphatic Ethylenic Derivatives. J. Chem. Soc., **127**, 417 (*1925*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 281.

Реф.: С., *1925*, **I**, 1971—1972; *1926*, **I**, 1131.

Отравляющие вещества в военном деле. Л., 1924.

1925

Исследование в области полимеризации. X. О действии некоторых силикатов на предельные соединения. (Совместно с Е. П. Филоненко). ЖРФХО, **57**, 127 (*1925*).

То же. Untersuchungen auf dem Gebiete der Polymerisation. X Mitteilung. Über die Einwirkung einiger Silikate auf ungesattigten Verbindungen. B., **58**, 163 (*1925*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 180.

Реф.: С., *1925*, **I**, 947—948; *1926*, **I**, 2664.

К вопросу о гидрогенизации сопряженных систем. (Совместно с А. И. Якубчик). Сообщения о научно-технических работах в республике. Вып. 20. Тр. IV Менделеевского съезда, 1925, стр. 136.

Лиофильные коллоиды. Журн. „Наша искра“, орган коллектива РКП(б) Медицинской академии РККА, **9**, 46 (*1925*).

О действии флоридина на амилены. (Совместно с И. А. Волжинским). Сообщения о научно-технических работах в республике. Вып. 20. Тр. IV Менделеевского съезда, 1925, стр. 137.

О каталитической гидрогенизации производных этилена и их смесей. (Совместно с Г. Г. Коблянским и А. И. Якубчик). Сообщения о научно-технических работах в республике. Вып. 20. Тр. IV Менделеевского съезда, 1925, стр. 135.

1926

Исследование монотио- и дитиотриацетальдегидов. ЖРФХО, **58**, 705 (*1926*).

То же. Über Monothio- und Dithiotriacetaldehyde. B., **59**, 762 (*1926*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды", ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 248.

Реф.: C., *1926*, **I**, 3528; *1927*, **I**, 418.

1927

Исследование в области каталитической гидрогенизации. Статья II. Гидрогенизация сопряженных систем. (Совместно с А. И. Якубчик). ЖРФХО, **59**, 981 (*1927*).

То же. The Catalytic Hydrogenation of Different Types of Unsaturated Compounds. Part II. The Hydrogenation of Conjugated Systems. J. Chem. Soc., 823 (*1928*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды", ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 328.

Реф.: C., *1928*, **I**, 2925.

Способ получения дивинила из спирта. Авторское свидетельство на изобретение, класс 120, I, № 35182. Заявлено 29 XII 1927; о выдаче авторского свидетельства опубликовано 31 III 1934. (На этот же способ были взяты С. В. Лебедевым патенты и в ряде зарубежных стран).

1928

Заметка по поводу статьи В. Сорокина „О некоторых факторах, влияющих на выходы бутадиена-1,3 по нефти". Резин. промышл., № 6—7, 285 (*1928*).

Исследование в области каталитической гидрогенизации непредельных соединений. Статья III. Гидрогенизация сопряженных систем. (Совместно с А. И. Якубчик). ЖРФХО, **60**, 793 (*1928*).

То же. The Catalytic Hydrogenation of Different Types of Unsaturated Compounds. Part III. The Hydrogenation of Conjugated Systems. J. Chem. Soc., 2190 (*1928*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды", ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 353.

Реф.: C., *1928*, **II**, 1315, 1869.

Исследование в области полимеризации. XI. О полимеризации и деполимеризации под влиянием силикатов. (Совместно с И. А. Волжинским). ЖРФХО, **60**, 441 (*1928*).

Реф.: C., *1928*, **II**, 1199.

Способ получения искусственного каучука. Авторское свидетельство на изобретение, класс 39в, 4 № 36007. Заявлено 31 X 1929; о выдаче авторского свидетельства опубликовано 30 IV 1934.

1929

Исследование в области каталитической гидрогенизации непредельных соединений. Статья IV. Гидрогенизация пипериновой кислоты. (Совместно с А. И. Якубчик). ЖРФХО, **61**, 551 (*1929*).

То же. The Catalytic Hydrogenation of Different Types of Unsaturated Compounds. Part IV. The Hydrogenation of Conjugated Systems. Piperic Acid. J. Chem. Soc., 321 (*1929*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды", ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 394.

Реф.: С., *1929*, **II**, 876; *1930*, **I**, 372.

Исследование в области полимеризации. XII. О полимерных формах изобутилена. (Совместно с Г. Г. Коблянским). ЖРФХО, **61**, 2175 (*1929*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды", Химтеорет, 1938, стр. 196. B., **63**, 103 (*1930*).

Исследование в области каталитической гидрогенизации непредельных соединений. Статья V. Гидрогенизация этиленовых производных с двойной связью в шестичленном цикле. Ж. Р. Х. О **61**, 2151 (*1929*) см. так же Soc., 321 (*1930*).

1930

Исследование в области полимеризации. XIII. О деполимеризации полимерных форм изобутилена. (Совместно с Г. Г. Коблянским). ЖРФХО, **62**, 1051 (*1930*).

То же. Untersuchungen auf dem Gebiete der Polymerisation. XIII Mitteilung. Über die Depolymerisation polymeren Formen des Isobutylens. B., **63**, 1432 (*1930*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды", ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 207.

Реф.: С., *1930*, **II**, 714, 3259.

Синтетический каучук — накануне заводских испытаний. Новая техника, № 3 (27), 3 II 1930.

1932

Исследование в области каталитической гидрогенизации непредельных соединений. Статья VI. Гидрогенизация изопропилацетилена и фенилацетилена. (Совместно с В. Я. Штерном). ЖОХ, **2**, 249 (*1932*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды", ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 415.

Реф.: С., *1933*, **I**, 3709.

К вопросу о получении дивинила из нефти и ее фракций. (Совместно с Г. М. Коганом, С. В. Кацманом, Б. Д. Кустря, В. Г. Моором, М. П. Угрюмовой, Г. С. Шантаровичем). Сб. „Синтетический каучук", **2**, 11 (*1932*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды", ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 471.

О полимеризации. Сб. „Синтетический каучук", **1**, 11 (*1932*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды", ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр, 254.

1933

О получении дивинила непосредственно из спирта. Статья 1. ЖОХ, **3** (65), 698 (*1933*).

То же. Тр. Опытн. завода лит. „Б", **1**, 3 (*1933*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды", ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 491.

Реф.: С., *1933*, **I**, 2598.

О синтетическом каучуке и создании промышленности синтетического каучука. Синтетич. каучук; № 4, 4 (*1933*).

То же. Социалистич. реконструкц. и наука, **1**, 127 (*1933*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды", ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 462.

Определение упругости пара растворов дивинила в скипидаре и тетралине. (Совместно с Г. Г. Коблянским и А. И. Гуляевой). Тр. Опытн. завода лит. „Б", **1**, 99 (*1933*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды", ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 667.

Первые изделия из каучука Опытного завода литера „Б" и их служба. (Совместно с Г. Г. Коблянским, С. А. Субботиным, В. Ф. Евстратовым, А. И. Опалевым). Тр. Опытн. завода лит. „Б", **1**, 32 (*1933*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды", ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 672.

Растворимость дивинила в воде, этиловом спирте, скипидаре, керосине и тетралине. (Совместно с Г. Г. Коблянским и А. И. Гуляевой). Тр. Опытн. завода лит. „Б", **1**, 94 (1933).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды", ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 663.

Способ получения диолефинов. (Совместно с Г. М. Коганом). Авторское свидетельство на изобретение, класс 120, 19 № 37705, зависимое от основного авторского свидетельства, выданного на имя С. В. Лебедева от 31 III 1934 № 35182. Заявлено 15 I 1933, о выдаче авторского свидетельства опубликовано 31 VII 1934.

Стабилизация натрий-дивинилового каучука. (Совместно с Г. Г. Коблянским, С. А. Субботиным, М. С. Файнштейном и В. Н. Рейх). Тр. Опытн. завода лит. „Б“, **1**, 85 (*1933*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 715.

1934

Изомеризация углеводородов ряда диаллила под влиянием силикатов. (Совместно с Я. М. Слободиным). ЖОХ, **4**, 23 (*1934*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 261.

Реф.: С., *1934*, **II**, 3741.

Исследование в области полимеризации. XIV. О деполимеризации триизобутилена. (Совместно с И. А. Лившиц). ЖОХ, **4**, 13 (*1934*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 217.

Реф.: С., *1934*, **II**, 3741.

К вопросу об использовании псевдобутилена, полученного при синтезе дивинила из спирта. Получение вторичного бутилового спирта из его ацетата. (Совместно с И. А. Волжинским, Ю. А. Гориным, О. М. Неймарк). Тр. Опытн. завода лит. „Б“, **3**, 68 (*1934*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 581.

Лабораторные печи и опытная установка для получения дивинила из спирта. (Совместно с И. А. Волжинским, Г. Г. Коблянским, М. А. Крупышевым и Я. М. Слободиным). Тр. Опытн. завода лит. „Б“, **3**, 7 (*1934*). (Статья написана И. А. Волжинским).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 515.

О создании „нерва“ в натрий-дивиниловом каучуке. (Совместно с С. А. Субботиным и В. Ф. Евстратовым). Тр. Опытн. завода лит. „Б“, **3**, 85 (*1934*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 723.

О сопротивлении натрий-дивинилового каучука истиранию. (Совместно с С. А. Субботиным, Г. А. Зингеревич и В. Д. Стребковым). Тр. Опытн. завода лит. „Б“, **3**, 100 (*1934*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 741.

Об условиях работы катализатора по получению дивинила из спирта по способу С. В. Лебедева. (Совместно с И. А. Волжинским, Ю. А. Гориным, А. И. Гуляевой, Г. М. Коганом, Г. Г. Коблянским, М. А. Крупышевым и др.). Тр.

Опытн. завода лит. „Б“, **3**, 16 (*1934*). (Статья написана И. А. Волжинским и М. А. Крупышевым).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 526.

Обследование на альдегиды и кетоны продуктов контактного разложения спирта по способу С. В. Лебедева. (Совместно с Г. Г. Коблянским, Н. З. Андреевым, И. А. Волжинским, Ю. А. Гориным, И. К. Горн и др.). Тр. Опытн. завода лит. „Б“, **3**, 44 (*1934*). (Статья написана Н. З. Андреевым).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 568.

Спирты C_5 и C_6 в побочных продуктах контактного разложения спирта по способу С. В. Лебедева. (Совместно с Г. Г. Коблянским, Н. З. Андреевым, И. К. Горн, И. А. Лившиц, Г. Н. Сибиряковой и Я. М. Слободиным). Тр. Опытн. завода лит. „Б“, **3**, 41 (*1934*). (Статья написана Н. З. Андреевым).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 563.

1935

Гидрогенизация винилацетилена. (Совместно с А. И. Гуляевой и А. А. Васильевым). ЖОХ, **5**, 1421 (*1935*). (Статья написана А. И. Гуляевой после смерти С. В. Лебедева).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 428.

Реф.: С., *1936*, **II**, 1521.

Действие высоких температур на вулканизованный натрий-дивиниловый каучук. (Совместно с С. А. Субботиным и Г. И. Бугаковым). Тр. Опытн. завода лит. „Б“, **4**, 72 (*1935*). (Статья написана С. А. Субботиным после смерти С. В. Лебедева).

То же. Резин. промышл., № 1, 52 (*1935*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 746.

Реф.: С., *1935*, **II**, 3309.

Исследование в области полимеризации. XV. Полимеризация псевдобутилена. (Совместно с С. М. Орловым). ЖОХ, **5**, 1589 (*1935*). (Статья написана С. М. Орловым после смерти С. В. Лебедева).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 241.

Реф.: С., *1936*, **II**, 2331.

Исследование в области полимеризации. XVI. О полимеризации изобутилена флоридином при низких температурах. (Совместно с Ю. А. Боргманом). ЖОХ,

5, 1595 (*1935*). (Статья написана Ю. А. Боргманом после смерти С. В. Лебедева).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 228.

Реф.: С., *1936*, **II**, 2331.

О действии некоторых силикатов на углеводороды, содержащие в молекуле третичнобутиловый радикал. (Совместно с Н. А. Кудрявцевым). ЖОХ, **5**, 1859 (*1935*). (Статья написана Н. Кудрявцевым после смерти С. В. Лебедева).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 270.

Реф.: С., *1936*, **I**, 3818.

О димеризации бутадиена-1,3. (Совместно с С. Р. Сергиенко). ЖОХ, **5**, 1839 (*1935*). (Статья написана С. Р. Сергиенко после смерти С. В. Лебедева).

То же. Докл. Акад. наук СССР, **3**, 79—82 (*1935*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 147.

Реф.: С., *1936*, **II**, 59 и 1149.

О механизме контактного превращения спиртов в двуэтиленовые углеводороды. (Совместно с Ю. А. Гориным и С. Н. Хуторецкой). Синтетич. каучук, № **1**, 8 (*1935*). (Статья написана Ю. А. Гориным после смерти С. В. Лебедева).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 602.

Реф.: С., *1936*, **I**, 1131.

О теплоте горения дивинила и продуктов его полимеризации. (Совместно с Г. Г. Коблянским, М. А. Хохловкиным, Н. И. Куйбиной и М. М. Гольдман). Тр. Опытн. завода лит. „Б“, **4**, 46 (*1935*). (Статья написана М. А. Хохловкиным после смерти С. В. Лебедева).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 624.

Спирты C_4 в побочных продуктах разложения этилового спирта при получении дивинила. (Совместно с И. А. Лившицем, З. К. Ремиз, А. А. Шульц). Тр. Опытн. завода лит. „Б“, **4**, 3 (*1935*). (Статья написана И. А. Лившицем после смерти С. В. Лебедева).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 554.

Синтетический каучук. Техн. энцикл., **20**, 815 (*1935*).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 443.

1936

Кинетика процесса термополимеризации дивинила. (Совместно с М. А. Хохловкиным и Н. И. Куйбиной). Журн. физ. химии, **6**, 130 (*1936*). (Статья написана М. А. Хохловкиным после смерти С. В. Лебедева).

То же. Синтетич. каучук, № 1, 2 (*1936*). (Сокращенный вариант статьи).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 647.

Реф.: С., *1936*, **II**, 5383; *1937*, **II**, 1093.

О теплоте горения изопрена и продуктов его полимеризации. (Совместно с М. А. Хохловкиным и А. В. Калачевой). ЖПХ, **9**, 1605 (*1936*). (Статья написана М. А. Хохловкиным после смерти С. В. Лебедева).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 639.

Реф.: С., *1937*, **I**, 3625.

1938

О гексадиене 2,4 в побочных продуктах каталитического превращения этилового спирта в дивинил по способу С. В. Лебедева. (Статья подготовлена к печати после смерти С. В. Лебедева).

То же. Сб. „С. В. Лебедев. Жизнь и труды“, ОНТИ, Химтеорет, 1938, стр. 576.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ИЗДАНИИ

ЖРХО и ЖРФХО	— Журнал Русского физико-химического общества.
ЖОХ	— Журнал общей химии.
Ж. Синт. каучук	— Журнал „Синтетический каучук".
Ж. Физ. Хим.	— Журнал физической химии.
A.	— Liebigs Annalen der Chemie.
Am.	— American Chemical Journal.
Ann. Ch. Phys.	— Annales de Chimie et de Physique.
Ar.	— Archiv der Pharmazie.
B.	— Berichte Deutsches Chemisches Gesellschaft.
Bl.	— Bulletin de la Société Chimique de France.
Brenn. Chem.	— Brenustoff-Chemie.
C.	— Chemisches Zentralblatt.
Canad. J. Res.	— Canadian Journal of Research.
Chem. News	— Chemical News.
Ch. Z.	— Chemiker-Zeitung.
C. r.	— Comptes rendus de l'Académie des Sciences.
G.	— Gazzetta Chimica Italiana.
Gummi-Z.	— Gummi-Zeitung.
Ind. and Eng. Chem.	— Industrial and Engineering Chemistry.
J. Am. Ch. Soc.	— Journal of the American Chemical Society.
J. Ch. Soc.	— Journal of the Chemical Society of London.
Journ. phys. Chem.	— Journal of physical chemistry.
J. pr.	— Journal für praktische Chemie.
M.	— Monatshefte für Chemie.
Pharm. R.	— Pharmaceutical Revue.
Z. and. Chem.	— Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. Elektrochem.	— Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. phys. Chem.	— Zeitschrift für physikalische Chemie.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Альдер 559, 560
Ангели 83
Андреев Н. З. 619, 620, 632
Андреевский И. А. 596, 626
Алексеевский Е. В. 596
Арбузов Б. А. 560
Арениус 456, 537
Армстронг 247, 248
Ауверс 65, 166

Байер 17, 25, 107
Баландин А. А. 616
Бари 53
Бегетова А. П. 455
Бейльштейн Ф. Ф. 150, 561
Бергман А. Г. 592, 596
Беркенгейм А. М. 20, 22, 105, 110, 111
Бертело 59
Берцелиус 242, 548
Боденштейн 561
Божковский В. Н. 23
Болингер 596
Боргман Ю. А. 498, 596, 632, 633
Бородин А. П. 541
Борровс 54, 56, 57, 58, 612
Браун 423
Броун 595
Брукс 423
Бугаков Г. И. 608, 632
Бургель 423
Бутлеров А. М. 12, 193, 194, 195, 196, 200, 201, 202, 208, 220, 453, 536, 537, 546, 550, 579, 580, 581, 584, 594, 595
Бушарда 19, 22, 26, 30, 49, 105, 110
Бызов Б. В. 53, 438, 448, 542, 598, 599, 600

Вавон 247, 617
Вагнер Е. Е. 19, 65, 79, 201
Валлах 19, 22, 26, 32, 34, 45, 80, 87, 165
Валлаш 488
Ванино 250
Вант-Гофф 461, 462, 474, 537
Васильев А. А. 518, 596, 632
Вебер 54, 56
Вейнберг 476
Вернер 42, 47
Верховский В. Н. 158, 172
Виланд 103
Виллйамс 18, 22, 83
Вилмс 595
Вильштеттер 23, 60, 68, 247, 249, 312, 521
Виноград 596, 617

Виноградов-Волжинский см. Волжинский
Витби см. Уитби
Вишняков М. Н. 518, 525
Воган 455, 459, 461, 468
Волжинский И. А. 213, 223, 404, 440, 627, 628, 631, 632
Воронов Ф. Н. 381, 404, 440
Воронова А. В. 404, 440
Вышнеградский А. Н. 581, 596

Галлай 595
Гапон Е. Н. 456, 469, 571, 572, 578, 595
Гармонов И. В. 454
Гарриес 12, 13, 20, 22, 23, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 38, 39, 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 59, 60, 61, 66, 68, 69, 70, 72, 83, 84, 93, 97, 100, 119, 565, 566, 595, 610, 611, 612
Гебель 617
Гейгер 478
Гемфри 423
Геннингер 60
Гинзберг А. С. 519, 522, 527, 528, 529, 534
Гольдман М. М. 475, 633
Гомберг 563
Горн И. К. 632
Горин Ю. А. 454, 494, 596, 597, 619, 620, 631, 632, 633
Гостунская 596
Готлиб 12, 608
Гофендиц 564
Гоффман 608
Грагер 596
Гримм 476
Гриньяр 23, 25, 37, 139, 145
Гуляева А. И. 496, 518, 596, 623, 630, 631, 632
Гурвич Л. Г. 184, 187, 197, 582, 596
Густавсон Г. Г. 149
Гутцейт 65

Долецкий Н. С. 20, 50, 51, 81
Дебнер 16
Демьянов Н. Я. 417
Дзержинский Ф. Э. 541
Дианин А. П. 626
Дильс 559, 560
Добрянский А. Ф. 379, 386, 387, 389
Дудников Г. С. 519
Дюпон 617

Евстратов В. Ф. 608, 630, 631

Жабина В. М. 596
Жестков А. 620
Жуков И. И. 621

Зайцев А. М. 23
Залкинд Ю. С. 247, 518, 525
Занетти 403
Захарченко П. И. 596
Зелинский Н. Д. 423, 519, 530, 534
Земмлер 97, 98
Зингеревич Т. Л. 631
Зинин Н. Н. 541

Иванов А. А. 626
Ингольд 617
Иоцич Ж. И. 538
Ипатьев В. Н. 10, 51, 60, 89, 105, 111, 116, 117, 139, 150, 151, 158, 164, 172, 174, 194, 198, 302, 403, 414, 417, 502

Каблуков И. А. 475, 476
Кавенту 60
Казанский Б. А. 590, 596, 617
Калачева А. В. 634
Канонников И. И. 19
Каплин 596

Караш 487
Кариус 64, 88
Карозерс 572, 573, 595
Каррер 476
Карцев А. Н. 441
Кацман С. В. 337, 608, 630
Кибиркштис С. Г. 404, 440
Кинг 414
Киндшер 52
Киргофф 478
Клагес 25
Клапейрон 496
Клаузис 496
Клебанский А. Л. 448
Клебер 97, 98
Клевер 12
Клинг 429
Коблянский Г. Г. 193, 209, 223, 224, 225, 237, 246, 404, 475, 498, 500, 513, 514, 595, 596, 608, 620, 621, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633
Коган Г. М. 377, 608, 630, 631
Кондаков И. Л. 12, 13, 20, 21, 22, 23, 32, 33, 35, 36, 50, 51, 70, 71, 72, 81, 84, 200, 552, 565, 595, 598
Коннант 468, 471
Коновалов Д. П. 536, 537, 538
Коротков А. А. 520
Корчмарек В. В. 619
Коршак В. В. 573, 595
Кочешков К. А. 560, 595
Кремер 22, 102
Краузе В. П. 315, 404, 440
Крозье 469
Крупышев М. А. 631, 632
Кудрявцев Н. А. 596, 633
Куйбина Н. И. 455, 475, 595, 633
Кукуричкин К. 145
Курсанов Н. И. 63
Кустря Б. Д. 377, 608, 630
Кутюрье 19, 23, 70
Кучеров Л. М. 113

Ламберт 22
Ландольт 478, 486
Лебедев В. А. (отец С. В. Лебедева) 536
Леву 249
Лейхс 65
Ленден 596
Ленер 471
Ленин В. И. 597
Лившиц И. А. 223, 454, 498, 631, 632, 633
Лихошерстов М. В. 620
Лугинин В. Ф. 476, 488
Луммер 476
Лурье М. А. 608
Львов В. Н. 623
Львов М. Д. 581, 596

Мальбо 201
Мальцева А. Е. 596
Мариуца Н. Н. 19, 23, 70
Марковников В. В. 23, 379, 380
Маскат 617
Матулька 478
Матюшкина А. А. 596, 626
Мебис 65
Мейер Е. 12
Мейер 596, 617
Менделеев Д. И. 536, 537, 624
Меншуткин Н. Н. 537, 538, 550
Мережковский Б. К. 138, 145, 183
Мессенджер 477, 478
Мидель 477
Миеон 52
Милобецкий 201
Миньонак 417
Миттман 97, 100
Мищенко К. П. 496
Мокиевский В. А. 19, 383, 387, 538, 624
Монаки 60
Моор В. Г. 377, 608, 621, 630

Морган 423, 426
Морев Л. Н. 518, 525
Москат 618
Мэтьюс 444, 599

Неймарк О. М. 631
Нересгеймер 84
Неф 418, 429
Нойес 59

Оистлинг 165
Опалев А. И. 608, 630
Орлов С. М. 613, 632
Осипов О. П. 442
Остромысленский И. И. 12, 16, 38, 46, 52, 53, 55, 56, 60, 62, 69, 403, 438, 565, 598, 599, 600
Оффнер 403

Пааль 307, 519, 522, 524, 527, 529, 530, 534, 589, 590, 596, 617
Панет 564
Пеков Г. В. 441
Перкин 19
Перльмутер 65
Песчи 23
Петров А. А. 619
Пиз 455, 468
Пиклес 54, 55, 57
Пиотровский К. Б. 454, 536, 595, 596, 621
Повер 97, 98
Погоржельский З. А. 12, 384
Подбильняк 530
Попова 617
Пржевальский Е. С. 423
Пржибытек С. А. 23, 94
Прилежаев Н. А. 77, 97, 132, 201
Прозен 622
Пфаундлер 480

Ребуль 110
Рейх В. Н. 631
Ремиз З. К. 633
Реньо 480
Рибер 25, 101, 102
Ривкин С. М. 620
Рид 595
Ришар 81
Розе 595
Росини 622
Роско 22
Рот 486, 488
Рубановский 471

Сабатье 63, 64
Сандеран 63, 64, 432
Сахновский 201
Семенов Н. Н. 550, 560, 561, 595
Сергиенко С. Р. 559, 595, 596, 613, 633
Сибирякова Г. Н. 632
Симонсен 595
Скавронская Н. А. 59, 183, 475, 625
Слободин Я. М. 404, 424, 440, 593, 596, 620, 631, 632
Соди 562
Соковнин Н. Н. 97, 195, 225, 233, 388
Сорокин В. А. 381, 628
Спилькер 22, 102
Ставели 22
Стокс 10
Стребков В. Д. 631
Стренж 444, 599
Стригалова Н. В. 621
Субботин С. А. 454, 594, 597, 608, 630, 631, 632
Сукневич А. 619
Сюндем 403

Тамман 457, 467
Тилле 22, 60, 306, 482
Тильден 19, 22, 26, 30, 54, 85
Тищенко В. Е. 183, 540
Толстой Д. 552

Томсен 475
Тонберг 468, 552

Угрюмова М. В. 377, 608, 630
Уитби 469, 570, 572, 595
Уотерс 595

Фаворский А. Е. 15, 23, 25, 41, 83, 85, 94, 105, 181, 183, 240, 424, 448, 537, 538, 540, 546
Файнштейн М. С. 631
Фарадей 243, 548
Фаянс 476, 486
Ферко 431
Филиппов О. Д. 60
Филоненко Е. П. 184, 193, 197, 215, 515, 627
Фокин С. А. 246, 247

Хиггинс 622
Хидемаро Эндох 478
Химли 18, 19
Хохловскин М. А. 455, 475, 595, 621, 622, 633, 634
Христиансен Л. Х. 619
Хуторецкая С. Н. 633

Циглер 558, 559, 591, 595, 596

Чилингарян А. 619
Чиамичиан 60, 384
Чичибабин А. Е. 42, 43, 440, 542, 563
Чугаев Л. А. 540, 573, 595

Шавестелон 521
Шантарович Г. С. 337, 608, 630
Шилов Е. А. 448, 482
Шиляева Л. В. 621
Шиммель 97
Штаудингер 11, 12, 109, 381, 457
Штерн В. Я. 596, 629
Штоббе 12, 22, 40, 102, 171, 175
Шторх 459, 471
Штраус 43
Шульц А. А. 633

Элингер 166
Энгельдер 426
Энгельман 65
Этар 22

Юнг 590, 591, 596, 617

Якубчик А. И. 246, 248, 304, 339, 404, 440, 454, 568, 569, 590, 591, 595, 596, 627, 628, 629

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Акриловые кислоты, полимеризация 16
Активность молекул с сопряженной системой двойных связей, относительная 556
Активные центры полимеризации 43, 44, см. также Парный комплекс
Аллен 148
— очистка 150
— полимеризация 150, 151, 152
— — влияние железа 150
— — скорость 178
— полимерные формы 151 и сл., 165
Аллена производные
— активный центр при полимеризации 105
— влияние на полимеризацию дивинила натрием 544
— изомеризация 15
— образование димерных форм 12, 13, 14
— образование производных циклобутана 15
— полимеризация 12, 15, 18, 103, 104 и сл., 572 и сл.
— — механизм 106, 107, 108
— — роль полярности 105
— — роль температуры 105
— — роль центрального атома 105
— полимерные формы 104, 106, 107, 108, 109
Аллена производные, полимерные формы, стойкость 54
— скорость полимеризации 166 и сл., 178, 180, 181
— сродство атомов в алленовой группировке 105
— степень ненасыщенности углеродных атомов 105
— действие флоридина 185, 186
Аллилацетон
— гидрогенизация 254 и сл., см. также Гидрогенизация смесей
Аллилкарбинол, образование при синтезе дивинила из спирта 420, 422
Аллиловый спирт 300, см. также Гидрогенизация смесей
— гидрогенизация 253 и сл.
Альдегиды жирного ряда, полимеризация 10
Алдольальфанафтиламин 445
Альдоль, образование при синтезе дивинила из спирта 422, 423
Амилены
— гидрогенизация 302, 322, 335, 336

Амилены, димеризация флоридином 184
— изомеризация сернистым ангидридом 338, 355
— полимеризация 627
— образование при гидрогенизации изопрена 311 и сл., 328, 329, 330 и сл.
Амиловый спирт норм., образование при синтезе дивинила из спирта 429, 430, 435
Амины, при полимеризации дивинила натрием 544
Ангидрид щавелевой кислоты, распад 241
Анетол, гидрогенизация 257 и сл., см. также Гидрогенизация смесей
Антиоксиданты 445
Аппаратура для синтеза дивинила из спирта 434 и сл., 442 и сл.
Ароматизация нефти 540
Ассоциация и полимеризация 11, 614
Аутополимер см. Губчатый полимер
Ацетилен
— для получения дивинила из него 59
— полимеризация 455
— полимеризация с образованием производных бензола 15
— полимеры 579
— распад 241
— сырье для синтеза каучука 448, 449
Ацетиленовые углеводороды
— влияние на процесс полимеризации дивинила натрием 544
— действие флоридина 186
— полимеризация 244, 579, 626
— полимеры 579
Ацетол 429
Ацетон, образование при синтезе дивинила из спирта 428, 429, 435
Ацетонилацетон 82
Ацимет(и)лены, полимеризация 16
Бакинская нефть 378
Бензин бакинский 378, 379
Бензин, выход дивинила при его пиролизе 378 и сл.
Бензоила гидроперекись 77, 90
Бензол
— образование при полимеризации ацетилена 15
— образование при синтезе дивинила из спирта 619
Брома присоединение
— аналогия с полимеризацией 42, 48
— к диизопропенилу 42
Брома отщепление от полимеров бромистого винила 56
Бромиды
— димеров изопрена 35
— дипентена 35
— каучука 52, 55
— полимера дивинила регенерация 69
Бромистый
— винил, полимеризация 16, 52, 53, 55, 56, 549
— водород, присоединение к димерам изопрена 35
— диметилтриметилен 84
Бромирование
— дивинила 383 и сл
— диизопропенила 592
— димера дивинила 64
— полимеров дивинила 70
Бутадиен 1,3 см. Дивинил
Бутадиеновый каучук см. Дивиниловый или Натрий-дивиниловый каучук
Бутан
— образование при синтезе дивинила из спирта 420
Бутилен
— образование при синтезе дивинила из спирта 406, 407, 408, 409, 422
— полимеризация флоридином 189

Бутиленгликоль, образование при синтезе дивинила из спирта 422
— сырье для синтеза каучука 448
Бутиловый спирт, образование при синтезе дивинила из спирта 409, 421, 422, 435, 443, 444
Бутиловый спирт вторичный, образование при синтезе дивинила из спирта 421, 423
— получение из псевдобутилена 631

Валентность, состояние учения и история вопроса 540
Валерьяновый альдегид, образование при синтезе дивинила из спирта 620
Винилацетилен 518, 519
— гидрогенизация 518 и сл.
— — водородом в момент выделения 532, 533, 535
— — на никеле 530 и сл., 535
— — на палладии 522 и сл.
— — на платине 522 и сл.
— — электролитическое 533, 534, 535
— определение 521
Водород
— образование при синтезе дивинила из спирта 405, 409, 435
— перемещение при полимеризации 50, 51
— получение для целей гидрогенизации 250
— присоединение см. Гидрогенизация
Возбудители полимеризации 30, 242, 614
— галоидоводородные кислоты 10, 19, 30
— губчатый полимер 71, 85
— железо 150
— кислород 28, 29, 30, 462, 465, 466, 470, 471, 474, 563, 621
— металлы и их окислы 150
— натрий металлический 30, 70, 83, 94, 444, 603
— продукты окисления диизопропенила 26
— серная кислота 9, 10, 193 и сл.
— силикаты 193 и сл.
— уксусная кислота 30, 70
— хлористый нитрозил 19, 30
— хлористый цинк 9
— флоридин 184 и сл., 499, 582, 613
— фтористый бор 9
Восьмичленное кольцо, образование при полимеризации 13, 14, 558
Вулканизаты натрий-дивинилового каучука 446

Газовая сажа, наполнитель для натрий-дивинилового каучука 445
Галоидоводородные кислоты, каталитическое действие при полимеризации 10, 19
Гексадиен-2,4 181, 634
— димер его 172
— константа скорости полимеризации 572
— образование при синтезе дивинила из спирта 424, 435
— полимеризация 171, 172, 183, 553
— получение 172
— скорость полимеризации 170, 175
— способность к полимеризации 23
Гексаизобутилен 205 и сл., 514
2,2,3,3,5,5-гексаметил-4-изокротил-циклогексен-6 95
Гексилены 243
— образование при синтезе дивинила из спирта 423, 424, 435
Гексиловые спирты, образование при синтезе дивинила из спирта 424, 425, 435, 443
Гексиловый альдегид, образование при синтезе дивинила из спирта 425

Гептадиены, образование при синтезе дивинила из спирта 619
Гептаизобутилен 206, 514
Гептены, образование при синтезе дивинила из спирта 619
Гетероциклические соединения 540
Гидрогенизация
— «активность» двойной связи 248
— алленовых углеводородов 249
— аллилацетона 254 и сл.
— аллилового спирта 253 и сл.
— анетола 257 и сл.
— аппаратура для исследования 250
— ацетиленовых соединений 518, 617, 629
— винилацетилен 518 и сл., 623, 632
— графическое изображение результатов 251
— диаллила 248, 255 и сл.
— дивинила 306, 339, 356 и сл., 372, 591
— диизобутенила 248
— диизокротила 306
— диизопропенила 339 и сл., 369, 618
— 1,2-диизопропилиден-циклобутана 116
— димера дивинила 63
— — изобутилена 201, 235
— — изопрена 35
— — фенилбутадиена 248
— димеров несимметричного диметилаллена 116, 123
— дипентена 87, 248
— дифенилэтилена 261 и сл.
— изопрена 306, 311 и сл., 315 и сл., 324, 590
— изопропилацетилена 617, 629
— камфена 260 и сл.
— коричноаллилового эфира 255 и сл.
— коричного спирта 257 и сл.
— коричнометилового эфира 258 и сл.
— кротоновой кислоты 257 и сл.
— малеиновой кислоты 258 и сл.
— метилгептенона 263 и сл.
— метилтретичнобутилэтилена 260 и сл.
— метилфенилэтилена 259 и сл.
— метилциклогексенона 261 и сл.
— методика исследования 249 и сл.
— как метод исследования непредельных соединений 299
— как метод определения степени замещения этиленовых производных 284
— образование промежуточных соединений 247
— однозамещенных производных этилена 253 и сл.
— окиси мезитила 262 и сл.
— олеиновой кислоты 256 и сл.
— пентамера аллена 161
— пентамера изобутилена 203
— пиперилена 306, 307, 339, 361 и сл., 374
— пипериновой кислоты 307, 617, 629
— пулегона 264 и сл.
— роль адсорбции 247
— скорость реакции 246, 247
— смесей
— — аллилацетон—изопропилэтилен 267
— — аллиловый спирт—дифенилэтилен несимметричный 279
— — — — камфен 281
— — — — кротоновая кислота 277
— — — — метилтретичнобутилэтилен 280
— — — — окись мезитила 282
— — — — тетраметилэтилен 284
— — — — эугенол 266
— — амиленов 302, 335, 336
— — анетол—коричный спирт 269
— — — — кротоновая кислота 269
— — — — метилгептенон 290
— — — — метилтретичнобутилэтилен 286

———— окись мезитила 289
———— олеиновая кислота 269
— пиперилен 365, 366, 375
———— эугенол 278
—— дивинил—изопропилэтилен 358, 359, 372
———— камфен 360, 373
———— псевдобутилен 359, 373
———— тетраметилэтилен 361, 374
———— триметилэтилен 360, 361, 373, 374
———— этиленовые углеводороды 358 и сл.
—— диизобутенил—камфен 272
—— диизопропенил—изопропилэтилен 350, 351, 370
———— камфен 351, 352, 370, 371 и сл.
———— кротоновая кислота 352, 353, 371
———— тетраметилэтилен 353, 354, 372
———— триметилэтилен 352, 353, 371
———— этиленовые углеводороды 349 и сл.
—— дифенилэтилен—аллиловый спирт 279
———— итаконовая кислота 270
———— окись мезитила 292
———— эугенол 279
—— изопрен—изопропилэтилен 324, 325, 337
———— камфен 325, 326, 337
———— тетраметилэтилен 327, 338
———— триметилэтилен 326, 327, 337, 338
—— изопропилэтилен—аллилацетон 267
———— дивинил 358, 359, 372
———— диизопропенил 350, 351, 370
———— изопрен 324, 325, 337
———— метилгептенон 283
———— триметилэтилен 282
———— эугенол 267
—— итаконовая кислота—дифенилэтилен 270
———— камфен 272
———— кротоновая кислота 286
———— олеиновая кислота 286
———— тетраметилэтилен 295
———— эугенол 279
—— камфен—аллиловый спирт 281
———— дивинил 360, 373
———— диизобутенил 272
———— диизопропенил 351, 352, 370, 371
———— изопрен 325, 326, 337
———— итаконовая кислота 272
———— метиленциклогексан 271
———— метилтретичнобутилэтилен 272
———— окись мезитила 294
———— пиперилен 365, 375
———— триметилэтилен 294
—— коричный спирт—анетол 269
———— метилтретичнобутилэтилен 287
———— тетраметилэтилен 291
———— триметилэтилен 289
—— кротоновая кислота—аллиловый спирт 277
———— анетол 269
———— диизопропенил 352, 371
———— метилтретичнобутилэтилен 287
———— окись мезитила 289
———— олеиновая кислота 268
———— тетраметилэтилен 291
———— триметилэтилен 291
—— метилгептенон—анетол 290
———— изопропилэтилен 283
———— метилфенилэтилен 293

Гидрогенизация смесей, метилгептенон
— окись мезитила 274
— — — — пиперилен 366, 376
— — — — триметилэтилен 274
— — метилтретичнобутилэтилен—аллиловый спирт 280
— — — — анетол 286
— — — — камфен 271
— — — — коричный спирт 287
— — — — кротоновая кислота 287
— — — — метилфенилэтилен 271
— — — — окись мезитила 293
— — — — тетраметилэтилен 296
— — — — триметилэтилен 294
— — — — эугенол 280
— — метилфенилэтилен—метилгептенон 293
— — — — метилтретичнобутилэтилен 271
— — метилциклогексенон—камфен 271
— — окись мезитила—аллиловый спирт 282
— — — — анетол 289
— — — — дифенилэтилен 292
— — — — камфен 294
— — — — кротоновая кислота 289
— — — — метилгептенон 274
— — — — метилтретичнобутилэтилен 293
— — — — тетраметилэтилен 297
— — — — триметилэтилен 273
— — — — эугенол 282
— — олеиновая кислота—анетол 269
— — — — итаконовая кислота 286
— — — — кротоновая кислота 268
— — — — стирол 277
— — — — эугенол 277
— — пиперилен—анетол 365, 366, 375
— — — — метилгептенон 366, 376
— — — — камфен 365, 375
— — — — сафрол 364, 365, 375
— — — — тетраметилэтилен 366, 367, 376
— — — этиленовые соединения 364 и сл.
— — псевдобутилен—дивинил 359, 360, 373
— — пулегон—тетраметилэтилен 275
— — сафрол—пиперилен 364, 365, 375
— — стирол—олеиновая кислота 277
— — — — эугенол 267
— — тетраметилэтилен—аллиловый спирт 284
— — тетраметилэтилен—дивинил 361, 374
— — — — диизопропенил 353, 354, 372
— — — — изопрен 327, 338
— — — — итаконовая кислота 295
— — — — коричный спирт 291
— — — — кротоновая кислота 291
— — — — метилтретичнобутилэтилен 296
— — — — окись мезитила 297
— — — — пиперилен 366, 376
— — — — пулегон 275
— — — — триметилэтилен 297
— — — — эугенол 284
— — триметилэтилен—дивинил 360, 361, 373, 374
— — — — диизопропенил 352, 353, 371
— — — — изопрен 326, 327, 337, 338
— — — — изопропилэтилен 282
— — — — камфен 294
— — — — коричный спирт 289
— — — — кротоновая кислота 291
— — — — метилгептенон 274
— — — — метилтретичнобутилэтилен 294
— — — — окись мезитила 273
— — — — тетраметилэтилен 297
— — этиленовых производных различной степени замещения
— — — двухзамещенных несимметрич-

ных — двухзамещенных симметричных 286 и сл.
Гидрогенизация смесей этиленовых производных двузамещенных несимметричных — трехзамещенных 292 и сл.
— — — двухзамещенных несимметричных — четырехзамещенных 295 и сл.
— — — двухзамещенных симметричных — трехзамещенных 289 и сл.
— — — двухзамещенных симметричных — четырехзамещенных 291 и сл.
— — — однозамещенных и двухзамещенных 266 и сл.
— — — однозамещенных и трехзамещенных 282 и сл.
— — — однозамещенных и четырехзамещенных 284 и сл.
— — эугенол—аллиловый спирт 266
— — — — анетол 278
— — — — дифенилэтилен несим. 279
— — — — изопропилэтилен 267
— — — — итаконовая кислота 279
— — — — метилтретичнобутилэтилен 280
— — — — окись мезитила 282
— — — — олеиновая кислота 277
— — — — стирол 267
— — — — тетраметилэтилен 284
— сопряженных систем 249, 304 и сл., 319 и сл., 568, 569, 616, 617, 618, 627, 628, 629
— стандарты для изучения структуры производных этилена 300
— стильбена 258 и сл.
— тетрамера аллена 156, 157
— — изобутилена 202
— тетраметилэтилена 264 и сл.
— тримера аллена 154, 155
— — изобутилена 202
— триметилэтилена 263
— фенилацетилена 617, 629
— циклических производных 249, 616
— цинамальацетона 307
— цинамальмалоновой кислоты 307
— чувствительность к примесям 265
— этиленовых соединений 246 и сл.
— эугенола 253 и сл.
Гидроперекись бензоила 77, 78, 90 и сл.
Гликоль, образование при синтезе дивинила из спирта 423
Губчатый полимер 26
— дивинила 478, 479, 490
— диизопропенила 20, 39, 71, 72
— — диссоциация его 39
— изопрена 85
— каталитическое действие 71, 85
— образование, аналогия с коагуляцией коллоидов 71
— теплота горения 478, 490, 491, 492, 497
Гуттаперча 544
— образование полимеризацией изопрена 18

Двойной комплекс см. Парный комплекс
Деполимеризация 547
— вторичные процессы 192, 224
— катализаторы 244, 245
— отличие от распада 241
— полимерных форм диизопропенила 71
— полимерных форм изобутилена 192, 199, 208, 209 и сл., 245, 498, 614, 629
— силикатами 628
— флоридином 209 и сл., 223 и сл.
Диаллил
— гидрогенизация 254 и сл.
— его производные, изомеризация в углеводороды ряда дивинила 15, 181, 182
— полимеризация 14, 15, 181

Диаллил, роль изомеризации при полимеризации 15, 181, 182
Диальдегид янтарной кислоты 45
Дивалерилен 110
Дивинил
— активность углеродных атомов 42
— гидрогенизация 306, 339, 356 и сл., 372
— — смесей его с
— — — изопропилэтиленом 358, 359, 372
— — — камфеноном 360, 373
— — — псевдобутиленом 359, 361, 373
— — — тетраметилэтиленом 361, 374
— — — триметилэтиленом 360, 361, 373, 374
— — — этиленовыми углеводородами 358
— действие флоридина 185, 189, 190
— димер его 31, 49, 61 и сл., 558 и сл., 621, 633
— — образование в присутствии катализаторов 70
— — при синтезе дивинила из спирта 425, 430, 435
— — связь с образованием полимерной формы 44, 45
— — скорость образования 468, 469 и сл.
— — схема образования 49
— — с открытой цепью 12, 31
— — теплота горения 477
— — циклический восьмичленный 13, 14, 558
— — циклический четырехчленный 13, 559
— — циклический шестичленный 13, 14, 31, 49, 61 и сл., 468, 477, 558 и сл.
— метод анализа 381 и сл., 520, 521, 619, 628
— молекулярный объем 482
— определение бромированием 377, 383, 619, 628
— полимеризация 16, 22, 31, 48, 59 и сл., 444, 453, 607, 633
— — кислорода влияние 462, 465 и сл., 470, 471, 621
— — константы скорости 468, 469
— полимеризация его натрием 444, 493 и сл., 544, 591, 602, 603
— — температурный коэффициент 460, 461
— — тепловой баланс 496, 497
— — термическая 31, 48 и сл., 455 и сл.
— — энергия активации 455
— полимеры его 59 и сл., 239, 455 и сл., 621, 625, 633
— — бромирование 69
— — губчатый полимер 478, 490, 491, 492
— — диссоциация 40
— — каучукоподобные 239
— — натриевые см. Натрий-дивиниловый каучук
— — нерастворимые 61, 477, 478
— — очистка 481, 482
— — растворимая форма 477, 478
— — связь с образованием димера 45
— — строение 48, 52, 55, 57, 67 и сл., 568, 569
— — схема образования 49
— — теплота образования 477, 478, 489 и сл.
— — термополимер 59 и сл., 478 и сл.
— получение из
— — амилового спирта 60
— — аминоциклобутана 60
— — ацетилена и этилена 59
— — бензина 378, 382, 390, 391, 396, 397
— — бутиленгликоля 60
— — винилацетилена 518 и сл., 623, 632

— — диэтилового эфира 60
— — керосина 378, 382, 390, 395, 396
— — мазута 378, 382, 390, 392
— — метилового спирта 404
— — N — метилпирролидина 60
— — метилэтилкетона 60
— — непищевого сырья 448, 605
— — нефти 356, 377 и сл., 378, 381, 382, 390, 397, 448 и сл., 601, 618, 628, 630
— — пиролизом органических веществ 59, 403
— — пропилового спирта 404
— — солярового масла 378, 382, 390, 394
— — спиртов и их смесей 404
— — уксусного альдегида (через альдоль) 60
— — уксусного альдегида и спирта 407 и сл.
— — фракций нефти 398, 399, 400, 401, 402
— — эритрита 60
— — этилена 403
— — этилена и ацетилена 59
— — этилового спирта
— — — адсорбция продуктов реакции на катализаторе 411 и сл.
— — — влияние давления 404
— — — влияние закалки 404
— — — выход 435, 440, 442 и сл.
— — — катализатор процесса 406 и сл.
— — — механизм 411 и сл., 619 и сл.
— — — побочные продукты 406 и сл.
— — — реальный процесс 405
— — — роль гидрогенизации 415
— — — роль изомеризации 414
— — — теоретический выход 405
— — — теоретические основы 405
— порядок присоединения 13, 42 и сл.
— анализ смесей 386, 387
— — действие флоридина 185
— — константы скорости полимеризации 571, 572
— — образование димерных форм 39
— — образование из производных аллена 104, 141, 152, 155 и сл., 164
— — образование полимерных форм 39
— — поглощение кислорода 26
— — полимеризация 18 и сл., 29, 59, 70 и сл., 551 и сл., 570, 573, 609 и сл.
— — получение 630
— — скорость полимеризации 165 и сл.
— — способность к полимеризации 19 и сл.
— — циклические 104, 141, 152, 164, 175, 176
— разделение смесей с изобутиленом 192
— растворимость в органических растворителях 630
— ректификат 434, 444
— тепловой эффект полимеризации 475 и сл., 622
— теплота горения 477, 482 и сл.
— теплота испарения 487, 496, 622
— тетрамер, возможность его образования 69
— упругость пара 630
— утилизация свободных валентностей 13
Диеновый синтез 43, 44, 559, 560
— связь с образованием димеров дивинила и его производных 560
Диизобутенил
— гидрогенизация 272
— изомеризация 181
— полимеризация 190
Диизокротил 181
— гидрогенизация 306, 617

Диизокротил, его полимеры 96
— скорость полимеризации 171, 174, 178, 572
— способность к полимеризации 23, 94
Диизопропенил 70 и сл.
— гидрогенизация 306, 331, 339 и сл., 348, 369, 618
— — смесей его с
— — — изопропилэтиленом 350, 351, 370
— — — камфеном 351, 352, 370, 371
— — — кротоновой кислотой 352, 354, 371
— — — триметилэтиленом 352, 353, 354, 371
— — — этиленовыми углеводородами 349 и сл.
— губчатый полимер 20, 39, 71
— действие сернистого ангидрида 342, 343, 345, 347
— димер его 20, 26, 31, 50, 70, 72 и сл.
— количественное определение 342, 343
— константа скорости полимеризации 572
— нерастворимая форма полимера 71
— озонирование полимера 81
— окисление, влияние на полимеризацию 26
— полимеризация 19, 20, 23, 26, 28, 29, 47, 49, 70 и сл., 170, 171, 175, 177, 178. 456, 457, 552, 553
— полимеры его 21, 70 и сл., 81
— получение 70, 340
— порядок присоединения водорода 341
— растворимая форма полимера 71
— света влияние на полимеризацию 72
— скорость полимеризации 171 и сл., 572
— строение полимера 50, 81
— хранение, влияние на полимеризацию 26
— флоридином полимеризация 190
1,2-Диизопропил-циклобутан 165
1,2-Диизопропилиден-циклобутан 116, 117
— скорость полимеризации 171
— способность к полимеризации 24
Димеры
— аллена 104
— алленовых углеводородов 104, 108
— генетическая связь с мономером и полимером 38
— дивинила 13, 14, 30, 31, 49, 50, 61 и сл., 70, 459 и сл., 557, 558, 621, 633, см. также Дивинил — димеры
— — теплота горения 477
— диизопропенила 29, 30, 31, 72, 73, 74, 75, 78 и сл., 88 и сл., 592, см. также Диизопропенил, димер
— диметилаллена несимметричного 115 и сл., 171
— 1,2-диметилен-циклобутана 17, 37
— изопрена 19, 29, 31 и сл., 45, 48, 49, 85 и сл., 91, см. также Изопрен — димер и дипентен
— мирцена 36, 98, 100, 101
— производные дивинила 29, 30 и сл., 36 и сл., 43, 44, 49 и сл., 560
— — аналогия с присоединением брома 48
— — механизм образования 49, 50, 51
— стильбена 15
— триметилаллена 141
— 1-фенилбутадиена-1,3 101
— хлористого изобутенила 12
— циклические восьмичленные 13, 14, 43, 558
— циклические четырехчленные 13, 558
— циклогексадиена-1,3 103

— циклопентадиена 11, 17, 37, 102, 103
— — диссоциация 37
— — превращение в полимер 17, 37
Диметилаллен несимметричный 11, 110
— действие флоридина 186, 191
— его димеры 114, 115 и сл.
— изомеризация 110, 111
— полимеризация 46, 105, 110 и сл., 179, 625
— скорость полимеризации 179, 180, 181, 578
Диметилаллен симметричный 145
— полимеризация 145 и сл.
— — скорость ее 178, 180, 578
1,2-Диметил-3,4-диэтил-циклобутан 147
2,5-Диметил-гексадиен-1,5
— полимеризация флоридином 190
Диметилизопрен — скорость полимеризации 572
1,1-Диметил-2-метилен-3-изопропилиден-циклобутан 124
2,4-Диметил-пентадиен-2,4
— способность к полимеризации 23
1,1-Диметил-2-третичнобутил-этилен
— полимерация флоридином 191
Диметилциклооктадиен 54
1,3-Диметил-3-этенил-циклогексан 86, см. также Димер изопрена
1,2-Диметилен-3,3,4,4-тетраметил-циклобутан 126, 128, 242
— скорость полимеризации 171
— способность к полимеризации 24
1,2-Диметилен-циклобутан 17, 152 и сл.
— его димер 37, 155
— скорость полимеризации 171
— способность к полимеризации 23
Динамическая изомерия 41
Диолефины см. Дивинила производные
Дипентен 19, 33 и сл., 48, 86 и сл., 100, 110, 243
— действие натрия 38
— действие температуры 38, 39
— из изопрена 26, 85 и сл.
— из каучука 37
— разложение на изопрен 12, 83, 243, 311
— реакция с сернистым ангидридом 33, 315 и сл.
— строение 19
— тождество с каучином и диизопреном 19
Диспропорционирование водорода
— при деполимеризации полимеров изобутилена 192
— при деполимеризации тримера флоридином 231, 232, 238
Диссоциация
— димера дивинила 38, 62
— дициклопентадиена 37
— полимерных форм 16, 17, 37, 40
— полимеров циклических мономеров 17
Дифенилэтилен несимметричный
— гидрогенизация 261, 270, 272, 279, 292
— его димер 593
— полимеризация 626
— — флоридином 189, 190
Дифенилэтилен симметричный
— полимеризация флоридином 190
Дициклооктадиен — его диозонид 57
1,2-Диэтилиден-3,4-диметил-циклобутан
— способность к полимеризации 24
Диэтиловый эфир, образование из спирта при синтезе дивинила 406, 408, 409, 432, 435, 443

Закономерности, процесса гидрогенизации сопряженных систем 308 и сл.
— процесса полимеризации дивинила и его производных 29 и сл., 176 и сл., 553, 554, 555, 570, 573

Изделия из натрий-дивинилового каучука 446 и сл., 630
Изобутан, образование при деполимеризации триизобутилена 231.
Изобутенил хлорид, полимеризация 12
Изобутилен
— высшие полимеры 206, 498 и сл.
— — вязкость растворов 505, 506, 507, 508
— гексамер 193, 200, 205
— гептамер 200, 206
— деполимеризация
— — высших полимеров 245
— — димера 215 и сл.
— — пентамера 195, 204
— — тетрамера 217 и сл.
— — тримера 215 и сл., 226 и сл.
— димер 193, 194, 195, 200 и сл., 209 и сл., 234 и сл.
— пентамер 200, 203, 204
— полимеризация 10, 12, 193 и сл., 582
— полимеризация флоридином 187, 190, 207, 209 и сл.
— — механизм 207, 208, 210
— — оптимум температуры 500
— — при низких температурах 498 и сл.
— полимерные формы 193 и сл., 206, 207, 209, 225 и сл., 582
— полимеры 195, 582 и сл.
— — разгонка 513
— разделение смесей с дивинилом 192
— тетрамер 200, 201, 202, 234
— тример 193 и сл., 200, 201, 202 и сл., 207, 209, 223 и сл.
— — Бутлерова 195, 196
— — изомеризация 195
Изомеризация
— алленовых производных в производные дивинила 15, 104
— диаллила 181
— диизобутенила 181, 182
— изопропилэтилена 240, 332
— и полимеризация 15, 41, 94, 140, 181, 182, 195
— метилизопропилэтилена в тетраметилэтилен 355, 356
— мономерной частицы, предшествующая полимеризации 14, 17
— непредельных соединений 14, 240, 547, 593, 631
— обратимость 41
— однозамещенных ацетиленов 240
— переход к более стойким формам 240
— полимеров 555
— — после их образования 14
— при полимеризации 17
— при синтезе дивинила из спирта 414
— тримера изобутилена 195
— триметилаллена 140
— этиленовых углеводородов под влиянием сернистого ангидрида 318, 332, 333
Изомерия, вещественная 41, 555
— динамическая 41, 555
— кето-энольная 41
Изопентан, образование при гидрогенизации изопрена 306, 317 и сл., 323, 328 и сл.
Изопрен 18, 19
— гидрогенизация 306, 311 и сл., 356, 590
— — направление присоединения водорода 314 и сл., 590
— — смесей общие закономерности 334, 335, 336
— — смесей с
— — — — изопропилэтиленом 324, 325, 336, 337
— — — — камфеном 325, 326, 337

— — — — метилэтилэтиленом несимметричным 330
— — — — тетраметилэтиленом 327, 338
— — — — триметилэтиленом 326, 327, 330, 337, 338
— губчатый полимер 85
— димеры 30, 31, 35, 44, 45, 48, 84, 86 и сл.
— — разделение 45
— — реакция с сернистым ангидридом 34, 35
— димеры, строение 48
— изомеры его, скорость полимеризации 174, 177
— образование димерных форм 21
— — нерастворимых форм полимера 19, 85
— — полимерных форм 21
— парный комплекс 44, 47
— полимер его 19, 38, 85
— — строение 48, 50, 92
— полимеризация 19, 26, 27, 28, 30, 38, 49, 85, 455, 456, 457, 552, 553
— — константа скорости 572
— — натрием 94
— — скорость 171, 175
— — с образованием каучука и гуттаперчи 18
— — тепловой эффект 634
— — флоридином 185, 190
— получение 12, 18
— — из дипентена 38, 244
— — изомеризацией диметилаллена несим. 110, 113
— превращение в дипентен 26
— реакция с сернистым ангидридом 315 и сл., 328
— теплота горения 486
«Изопреновая лампа» 38, 62, 244
Изопреновый каучук 448, 449
Изопропилацетилен 244
— действие флоридина 186, 191
— димер 244
Изопропилэтилен
— гидрогенизация в смеси с
— — дивинилом 358, 359, 372
— — диизопропенилом 350, 351, 370
— — изопреном 324, 325, 337, см. также Гидрогенизация смесей
— полимеризация флоридином 189, 190
Изоциановая кислота и ее производные
— полимеризация 16
— образование четырехчленных колец 109
Ингибиторы полимеризации 550
Инден, полимеризация 15
Индукция химическая 209, 584
Итаконовая кислота, гидрогенизация 261, см. также Гидрогенизация смесей

Камфен, гидрогенизация 260 и сл., см. также Гидрогенизация смесей
Каолин, деполимеризующее свойство 245
Каприловый альдегид, образование при синтезе дивинила из спирта 620
Капроновый альдегид, образование при синтезе дивинила из спирта 425, 620
Карбоксиадипиновая кислота 64
— комплекс с уксусноэтиловым эфиром 65
Карвестрен 45
Катализаторы, влияние на полимеризацию 26
— дегидратирующие 404
— дегидрирующие 404
— деполимеризации 244, 245
— металлические направление реакции присоединения 305
— полимеризация как фактор уменьшения пассивного сопротивления 9

Катализаторы, получение дивинила из спирта по Лебедеву 404 и сл., 631, см. также Возбудители полимеризации
Каупренбромид 52
Каучук натуральный 18, 446, 544, 597
— аналогия структуры с полимерами изопрена 93
— бромид 52, 55
— добыча 1900—1927 гг. 438
— натуральный как полимер диметилциклооктадиена 54
— кольчатая структура 20
— образование полимеризацией изопрена 18
— различные формы 72
— разложение термическое 37
— строение 48, 54 и сл.
— структура 59
— сухая перегонка 18
— теплота горения 478
— формула 54 и сл.
Каучуковая проблема в СССР 437
Каучуконосы 449
Каучукоподобные продукты 438, 552, 597, 598
Каучук синтетический 539, 597
— сырьевая база 447
— разложение 37, см. также Синтетический каучук, Синтез каучука, Натрий-дивиниловый каучук
Керосин
— абсорбент для дивинила 443
— получение дивинила из него 378 и сл.
Кетены
— образование четырехчленных колец 109
— парный комплекс при полимеризации 109
— полимеризация 16
Кетоальдегиды — полимеризация 16
Кислород
— поглощение углеводородами ряда дивинила 26
— влияние на полимеризацию см. Возбудители полимеризации
Классификация
— гидрогенизации сопряженных систем 305 и сл., 333
— процессов полимеризации 15, 16
Кольчатые системы стойкость 16, 17
Комплекс парный при полимеризации 43, см. также Парный комплекс
Конкурс на разработку способа получения синтетического каучука 439, 541, 600
Константы скорости полимеризации углеводородов
— ряда дивинила 572
— ряда аллена 578
Коричная кислота
— полимеризация 16, см. также Гидрогенизация смесей
Коричио-аллиловый спирт, гидрогенизация 255 и сл.
Коричио-метиловый эфир, гидрогенизация 258 и сл.
Коричный спирт гидрогенизация 257 и сл., см также Гидрогенизация смесей
Кратность формулы и полимеризация 243
Критическая точка при гидрогенизации сопряженных систем 309 и сл., 591
Кротоновая кислота, гидрогенизация 257 и сл , см. также Гидрогенизация смесей
Кротоновый альдегид, образование при синтезе дивинила из спирта 422, 444
Кротоновый спирт, образование при синтезе дивинила из спирта 420, 422, 444

Левулиновая кислота 93
Левулиновый альдегид 45, 93
Лимонен 37, 99, 110
Лимонэтрит 79
Лиофильные коллоиды 627

Мазут для получения дивинила 378 и сл.
Малеиновая кислота, гидрогенизация 258 и сл.
Малеиновый ангидрид для определения дивинила 520
Масляноэтиловый эфир, образование при синтезе дивинила из спирта 620
Масляный альдегид 444
— образование при синтезе дивинила из спирта 420, 422, 435
Ментан 89
Метакриловая кислота, полимеризация 52. 53
Металлический катализатор, роль при реакциях присоединения 305
Метан, образование при синтезе дивинила из спирта 427, 435
Метафосфимовая кислота, полимеризация 10
2-метил-бутадиен-1,3 см. Изопрен
Метилвинилкарбинол, образование при синтезе дивинила из спирта 421
Метилгептенон, гидрогенизация 263, см. также Гидрогенизация смесей
1-Метилен-2,2-диметил-циклобутанон-4 124, 125
1-Метилен-2-изопропилиден-4,4-диметилциклобутан, скорость полимеризации 171
Метиленциклогексан, гидрогенизация 271
Метилизобутилэтилен несимметричный, полимеризация флоридином 190
Метилизопрен см. Диизопропенил
4-метил-4-изопропенил-октандион-2,7 75, 76
Метилизопропилэтилен, образование при гидрогенизации изопрена 343, 344
2-метил-пентадиен-1,3 140
2-метил-пентадиен-2,4 140
— способность к полимеризации 23
Метилтретичнобутилэтилен несимметричный, гидрогенизация 260, см. также Гидрогенизация смесей
Метилфенилэтилен нессимметричный
— гидрогенизация 259 и сл., см. также Гидрогенизация смесей
— полимеризация флоридином 190
Метилэтилкетон, образование при синтезе дивинила из спирта 421, 423, 435
Метилэтилэтилен несимметричный
— гидрогенизация 321
— изомеризация 322
— образование при гидрогенизации изопрена 306, 314, 317 и сл., 328
— полимеризация флоридином 190
Метилэтилэтилен симметричный
— образование при гидрогенизации пиперилена 363
— образование при синтезе дивинила из спирта 429, 430, 435
Метод гидрогенизации для определения структуры непредельных соединений 299, 300 и сл.
Механизм образования дивинила из спирта 411 и сл., 416 и сл.
— гипотеза осколков 411 и сл.
Механизм образования димеров углеводородов ряда дивинила 43, 51
— полимерных форм углеводородов ряда дивинила 46 и сл.
Механизм полимеризации алленовых углеводородов 105 и сл.
Мирцен 33, 94, 96, 611

Мирцен, димер 100 и сл.
— изомеризация 36, 100
— изомеризация при полимеризации 100
— изомеры 96, 97
— полимер 101
— полимеризация 36, 100 и сл.
— — константа скорости 572
— производные 34
— реакция с сернистым ангидридом 33, 100
— способность к полимеризации 23
Молекулы нестойкие 614
Молекулярный вес полимеров 48, 52, 53
— влияние на теплоту горения полимеров 478
— зависимость от температуры полимеризации 71, 72, 499
— изобутилена 503
— и строение полимеров 53
— каупренбромида 52
— метакриловой кислоты 52, 53
— определение 503, 507, 508
— увеличение с понижением температуры полимеризации 26, 499
Молекулярный объем дивинила 482
Мономеры
— генетическая связь с димерами и полимерами 38
— для синтеза каучука 438, 439
— изомеризация, предшествующая полимеризации 14
— полимеризация при промышленном синтезе каучука 598
— получение 438 и сл.
Мономолекулярное состояние 242
Морозостойкость синтетических каучуков 449
Муравьиный альдегид, образование при синтезе дивинила из спирта 427
Нефть, ароматизация 540
— бакинская 378
— выход дивинила при пиролизе 378
— для получения дивинила 356, 376 и сл.
— сырье для синтеза каучука 440, 448
Натрий
— возбудитель полимеризации 70, 83, 94, 444
— полимеризация дивинила, тепловой баланс 497
Натрий-бутадиеновый каучук см. Натрий-дивиниловый каучук
Натрий-дивиниловый каучук 70, 440, 441, 445, 603, 604
— автопокрышки из него 441
— вулканизаты 445, 446
— действие высоких температур 632
— изделия из него 446, 630
— клейкость резиновых смесей 446
— механическая обработка 446
— нерастворимая форма 478
— обработка 445, 446
— получение 448
— получение из непищевого сырья 448
— получение из нефтяного сырья 448
— растворимая форма 477
— резиновые смеси из него 446
— свойства 445 и сл.
— создание «нерва» 444, 631
— сопоставление с натуральным каучуком 445
— сопротивление истиранию 447, 631
— стабилизация 445, 631
— старение 445
— структура 70
— сырьевая база 447
— тепловой баланс получения 495, 496, 497
— теплота горения 477, 493, 494
— товарный продукт 445
Натрий-диизопропениловый полимер 83.

— озонолиз 83
— структура 83
Натрий-изопреновый каучук 94
— структура 94
Натуральный каучук см. Каучук натуральный
Наполнители активные для каучука 445
Непищевое сырье для синтеза каучука 448
Непредельные соединения, определение структуры гидрогенизацией 299, 300, 301
— природа 42
— химия 536
Непредельные углеводороды, образование при синтезе дивинила из спирта 414
Непредельный гексиловый альдегид в процессе Лебедева 425
Непредельный гексиловый спирт в процессе Лебедева 424
Нерастворимая форма полимеров 19, 25, 26
Нестойкие молекулы 239, 547
— изомеризация 240
— и синтез каучука 239
— полимеризация 240
— распад 240

Обрыв цепи при полимеризации 57, 564, 565
Объем, сокращение при полимеризации 25
Озон, применение для изучения структуры каучука 20
Озонирование димеров
— алленовых углеводородов 118, 119, 124, 142 и сл.
— дивинила 64
— диизопропенила 74
— изопрена 35, 45, 89
Озонирование полимеров
— алленовых углеводородов 124, 142 и сл., 163
— дивинила
— — нерастворимой формы 67, 68, 69
— — растворимой формы 67, 69
— диизопропенила 81, 82, 83
— — его натриевого полимера 83
— изопрена 92, 93
— циклооктадиена 69
Окисление перманганатом гексамера аллена 163
— димера дивинила 64
— тетрамера аллена 159, 163
Окись алюминия для получения дивинила из спирта 404
Окись мезитила, гидрогенизация 262, см. также Гидрогенизация смесей
Окись марганца для получения дивинила из спирта 404
Окись углерода, образование при синтезе дивинила из спирта 426, 435
Окись урана для получения дивинила из спирта 404
Окись цинка для получения дивинила из спирта 404
Октиловый спирт, образование при синтезе дивинила из спирта 435, 620
Олеиновая кислота, гидрогенизация 256 и сл., см. также Гидрогенизация смесей
Оптические свойства четырехчленного кольца 165 и сл., 626
Органические соединения, характер ненасыщенности 13
Ориентация полярных молекул при полимеризации 46
Осколков гипотеза, при синтезе дивинила из спирта 411 и сл.
Отравляющие вещества 627

Палладий, катализатор для гидрогенизации 246, 519 и сл.

Паральдегид, полимеризация 11
Парный комплекс
— и величина сродства 47
— при полимеризации алленовых углеводородов 105
— при полимеризации дивинила и его производных 43, 44, 47, 49, 57
Парный комплекс при получении дивинила из спирта 416 и сл.
Пентадиен-1,4 18, 25, 610
Пентан, образование при гидрогенизации пиперилена 363
Пинакон для получения диизопропенила 20, 70
Пинен 100
— полимеризация флоридином 184
Пиперилен
— гидрогенизация 306, 307, 361 и сл., 374, см. также Гидрогенизация смесей
— — смесей с
— — — — анетолом 365, 366, 375
— — — — камфеном 365, 375
— — — — метилгептеноном 366, 376
— — — — сафролом 364, 365, 375
— — — — тетраметилэтиленом 366, 367, 376
— — — — этиленовыми производными 364 и сл.
— димер его 172
— образование при синтезе дивинила из спирта 429, 435
— полимер его 171
— полимеризация 20, 171
— продукты гидрогенизации 361, 362
— скорость полимеризации 171, 175, 176, 177, 178
— способность к полимеризации 22
Пипериновая кислота, гидрогенизация 307, 617, 629
Пирогенетические процессы для получения дивинила 59, см. также Пиролиз
Пиролиз бензина 390
— — влияние скорости и температуры на выход дивинила 396, 397
— керосина 390
— — влияние скорости и температуры на выход дивинила 395, 396
Пиролиз нефти и ее фракций 377 и сл., 381 и сл.
— — влияние скорости и температуры на выход дивинила 397, 398, 399, 400, 401
— мазута 390
— — влияние скорости и температуры на выход дивинила 393
— определение выхода дивинила 383 и сл.
— прибор для его проведения 380, 388
— солярового масла 390
— — влияние скорости и температуры на выход дивинила 394, 395
— эксперимента методика 388, 389
Платина катализатор для гидрогенизации 246, 248 и сл., 265, 518, 519, 521
Побочные продукты, получаемые при синтезе дивинила из спирта, 406, 409, 410, 411, 418 и сл., 435, 443, 609, 620, 632, 633, 634
Побочные реакции при полимеризации 10, см. также Полимеризация, вторичные процессы
Полимеризация, см. также 9, 145, 239, 548 и сл., 619, 630, 632
— акриловых кислот 16
— активный центр 562, 563, см. также Парный комплекс
— аллена 150 и сл.
— аллена и его производных 18, 103 и сл., 578 и сл.
— — значение полярности молекулы 105

— — константы скорости 578
— — механизм 105 и сл.
— — образование активного центра 105 и сл.
— — отличительные признаки 104
— — парный комплекс 105
— — переход к производным дивинила 104
— — роль температуры 105
— — роль центрального атома алленовой группировки 105
— — связь с теорией натяжения 108 и сл.
— альдегидов 10
— ассоциация, связь с ней 11
— ацетилена 455
— ацетилена и его производных 579, 626
— ациметиленов 16
— бромистого винила 16, 549
— влияние изомеризации 14, 27
— — катализаторов 26
— — пространственных факторов 49
— — света 26
— — температуры 10, 26
— вторичные процессы 27, 67, 444, 455
— вязкости изменение 25, 26
— гексадиена-2,4 23, 171, 172
— диазосоединений 16
— диаллила и его производных 15, 18, 180, 181, 182
— диальдегидов 16
— дивинила 13, 16, 22, 61 и сл., 69, 455 и сл., 551, 552 и сл., 609, 621, 625, 633
— — влияние давления 467
— — в присутствии уксусной кислоты 70
— — кинетика 455
— — кислорода влияние 460 461 и сл., 563, 611, 621
— — константа скорости 468, 469
— — натрием
— — — в присутствии примесей 544
— — — тепловой эффект 444, 477
— — образование димера при различных температурах 459 и сл., 621
— — повышение температуры, возможный предел 477
— — ректификата 434
— — температурный коэффициент скорости 460, 461
— — тепловой эффект 477, 496, 497, 621, 633
— — цепной характер процесса 473, 621
— — энергия активации 459
— дивинила и его производных 18, 22, 23, 24, 30, 551, 552, 553, 555, 570, 609 и сл., 624, 625
— — кислорода влияние на процесс 563
— — константы скорости реакции 572 и сл.
— — механизм процесса 43 и сл.
— — несимметрично построенных 30
— — образование активного центра 43 и сл.
— — образование димерных форм 39 и сл.
— — образование полимерных форм 39 и сл.
— — особенности 29 и сл.
— — отношение димер:полимер 29, 30, 31
— — порядок реакции 455 и сл.
— — симметрично построенных 30
— — стадии процесса 43 и сл.
— — температуры роль 29
— — — на образование растворимой и нерастворимой форм 67
— — ускорение 30
— диизокротила 23, 94, 95, 96

Полимеризация диизопропенила 19, 20, 23, 28, 29, 70 и сл., 456, 457
— — влияние кислорода 28, 29, 30
— — влияние света 71, 72
— — натрием 83
— — ускорение губчатым полимером 71
— 1,2-диизопропилиден-3,4-диметил-циклобутана 24
— 1,2-диизопропилиден-циклобутана 24
— димера циклопентадиена 17
— диметилаллена несимметричного 111, 112, 113, 114, 625
— диметилаллена симметричного 145 и сл.
— 2,4-диметил-пентадиена-2,4 23
— 1,2-диметилен-3,3,4,4-тетраметил-циклобутана 24
— 1,2-диметилен-циклобутана 23
— диспропорционирование водорода 10
— дифенилэтилена несимметричного 626
— 1,2-диэтилиден-3,4-диметил-циклобутана 24
— значение для синтеза каучука 539
— изменение энергии при процессе 614
— изобутилена 10, 12, 187, 192, 193 и сл., 498 и сл., 613 и сл., 629, 632
— — нагреванием 192, 193
— — обратимость процесса 192, 193
— — при низкой температуре 498 и сл., 502
— — флоридином 193 и сл.
— и изомеризация 14, 41
— изопрена 19, 22, 26, 27, 28, 67, 83, 85, 455, 456, 457
— — натрием 94
— — роль температуры при образовании димерных форм 29, 31
— — тепловой эффект 634
— изоциановой кислоты и ее производных 16, 109
— ингибирование 550
— и радиоактивный распад 562
— катализаторы см. Возбудители полимеризации
— каталитическое действие продуктов окисления мономера 26
— кетенов 16, 109
— кетоальдегидов 16
— кинетика 544
— классификация 15
— метафосфимовой кислоты 10
— 1-метил-2-изопропилиден-4,4-диметил-циклобутана 24
— 2-метил-пентадиена-2,4 23
— методика определения скорости 27, 167 и сл.
— миграция водорода 32, 50, 51
— мирцена 23, 35, 98 и сл.
— натрием 444, 602
— неорганических соединений 10
— несимметрично замещенных этиленовых производных 15
— непредельных соединений 541, 544, 547, 624
— — методика исследования 188
— — флоридином 186 и сл.
— нитрилов 12
— образование различных полимерных форм 25 и сл.
— образование кольчатых систем 12 и сл.
— обратимость процесса 11, 242
— — зависимость от температуры 11
— обрыв цепи 57
— общее свойство непредельных соединений 241
— — углеводородов ряда дивинила 20, 21, 22 и сл.
— определение понятия 9, 241, 548, 549
— оптимум температуры 431
— паральдегида 11

— перемещение водородного атома 565
— переход к более устойчивым формам 9
— пиперилена 22, 171, 172, 553
— — константа скорости 572
— побочные реакции 10
— порядок присоединения «голова к хвосту», «голова к голове» 568
— порядок реакции 455, 456, 457
— последовательность реакций 57
— при высоких температурах 10
— пропилена 10
— пропилового эфира акриловой кислоты 10
— псевдобутилена флоридином 613, 632
— распространенность в органической химии 21
— роль при синтезе дивинила из спирта 413
— роль при синтезе каучука 239, 475
— роль растворителя 549
— рост цепи 48
— самопроизвольная 17, 18, 19
— свойство углеводородов ряда дивинила 21, 22
— связь с ассоциацией 11
— связь с изомеризацией 14, 94, см. также Изомеризация
— связь с распадом и деполимеризацией 242
— симметрично замещенных этиленовых соединений 15
— скорость
— — влияние положения заместителей в ряду аллена 179, 180
— — — в ряду дивинила 176, 177, 178
— — зависимость от структуры мономера 21, 47, 174, 175, 176 и сл.
— — методика определения 27, 167 и сл.
— — роль температуры 22, 29, 431
— — углеводородов ряда дивинила и аллена 166 и сл.
— совместная 584
— сокращение объема при процессе 25
— сопровождение ее перемещением водорода 51
— сопряженных систем 438
— — роль заместителей 304
— стадии процесса 561, 563, 564
— стильбена 15, 16
— стирола 12, 15, 16, 37, 457, 549
— температурный оптимум 207, 208
— тепловой эффект 476 и сл.
— типы ее 15, 242
— триметиаллена 139, 140, 141, 145
— *п*-фелляндрена 23
— 1-фенил-бутадиена-1,3 24, 101, 102
— 1-фенил-3-метил-бутадиен-1,3 24
— флоридином 186 и сл.
— — аналогия с полимеризацией серной кислотой 186
— — механизм 207, 208
— — непредельных соединений, содержащих третично-бутильный радикал, 633
— — преимущество метода 186
— — прибор для испытания активности флоридина 187
— фосфонитрилхлорида 10
— характеристика процесса 9
— хлористого изобутенила 12
— цепной механизм ее 561
— циклогексадиена-1,3 23, 103, 174
— циклогептадиена-1,3 23
— циклопентадиена-1,5 11, 22, 102, 103
— четырехчленного кольца, образование 13
— щелочными металлами 591
— этилена 10
— — его производных 579 и сл., 626, 628

Полимеризация этилена, кинетика 445
— эфиров акриловой кислоты 10, 549, 550, 609, 624
— полимерия 242, 243
— — генетическая связь с мономером 243, 244
— — и кратность формулы 243
— — отличительные черты 243, см. также Полимеризация и Полимеры
Полимеры аллена и его производных 104, 106 и сл., 152 и сл.
— — спирального типа 108 и сл.
— — строение 106 и сл., 152 и сл.
— — стереоизомерия 108
— — стойкость и теория натяжения 17, 107
— — циклического типа 107 и сл.
— бромистого винила 56
— гексадиена-2,4 182
— диаллила 182
— дивинила
— — бромирование 69
— — каучукоподобные 61
— — натриевый 70, 477, 493 и сл.
— — нерастворимая форма 61, 67, 68, 69, 475 и сл.
— — озониды 57, 67, 68
— — очистка 481, 482
— — получение из полимеров бромистого винила 56
— — растворимая форма 67, 68, 69, 475 и сл.
— — — роль температуры 67
— — строение 40, 48, 51, 68
— — теплоемкость 477
— — теплота горения 475 и сл., 489 и сл., 622, 633
— дивинила и его производных 36 и сл.
— — генетическая связь с мономером и димерами 38, 45
— — диссоциация 10, 16
— — изомеризация 14
— — образование за счет последовательных реакций 57
— — образование, схема 52
— — пространственное расположение атомов 57
— — скорость образования 49
— — спиральное строение 57
— — строение 48, 55
— — структура 565, 566, 567, 568, 569
— — формула 58
— диизопропенила
— — губчатый полимер 20
— — деполимеризация 71
— — диссоциация 39
— — нерастворимая форма 71, 72
— — переход из растворимой в нерастворимую форму 71, 72
— — растворимая форма 71, 72
— — строение 40, 48, 50, 71, 72, 81, 82, 83
— изобутилена 193 и сл.
— — деполимеризация 192, 245, 498 и сл.
— — оптимум температуры образования 500
— — разгонка 204, 513
— изопрена
— — диссоциация 39
— — нерастворимая форма 19
— — озонирование 45
— — растворимая форма 92
— — строение 45, 48, 50, 92
— кетенов 11
— метакриловой кислоты, молекулярный вес 52
— мирцена 98
— циклических мономеров 17
— циклогексадиена-1,3 103
— циклопентадиена 40

Поляризация 46
— влияние на порядок присоединения при полимеризации 46
— молекул изопрена 46
Полярность алленовых углеводородов и полимеризация 105
— диметилаллена и порядок присоединения при полимеризации 46
— и величина сродства 47
— несимметричных молекул 46
Полярность, связь с ориентацией при полимеризации 46
Порядок присоединения
— брома к дивинилу 43
— брома к диизопропенилу 47
— влияние поляризации 46
— влияние полярности молекул 46, 47
Псевдобутилен 414
— гидрогенизация в смеси с дивинилом 359, 373
— образование при синтезе дивинила из спирта 420, 421, 422, 423, 435, 444
— полимеризация флоридином 190, 582, 583, 613, 632
— получение из него вторичного бутилового спирта 631
Пулегон, гидрогенизация 264, 300, см. также Гидрогенизация смесей

Равновесие димер ⇆ мономер ⇄ полимер 38
Радиоактивные вещества 627
Разделение этиленовых соединений 627
Разложение полимерных форм в процессе полимеризации 17
Распад
— ацетилена 241
— ангидрида щавелевой кислоты 241
— нестойких молекул 240, 241, 547
Растворители для полимеров дивинила 69
Растворимость полимерных форм 57
Растворы и радиоактивные вещества 627
Растительный каучук см. Каучук натуральный
Реакционная способность 551
— роль заместителя в сопряженной системе 304
Реакции присоединения
— металлических катализаторов роль 305
Резиновая промышленность
Резиновая промышленность, сырье 449
Резиновые изделия 597
— из натрий-дивинилового каучука 603 и сл., 630
Рост цепи при полимеризации 48, 57, 563, 564

Самопроизвольная полимеризация 17, 20
Свет, влияние на полимеризацию 26, 71, 72
Свободная валентность 42, 548
— на концах полимерной цепи 58
— утилизация ее попарно 13
Свободное сродство 42, см. также Сродство
— и порядок присоединения 42
— насыщение 43
Свободные радикалы 556, 563, 564
— их поведение при полимеризации 13
Свойства каучука
— натурального 449
— синтетического 449
Семициклическая связь 165
Сера, адсорбция при вулканизации каучука 53
— присоединение к каучуку 53
Серная кислота, возбудитель полимеризации 110
— при дегидратации пинакона 70

Сернистая кислота, реакция на сопряженную систему 33, 34
Сернистый ангидрид
— агент изомеризации этиленового соединения 318, 332, 333, 347, 355
— количественное определение производных дивинила 315, 316, 328, 342
— реакция с диизопропенилом 342, 343, 345, 369, 370
— — с димером изопрена 36
— — с дипентеном 33, 36
— — с изопреном 315 и сл., 328
— — с мирценом 33, 34, 36, 100
— — с непредельными соединениями 618
— — с сопряженной системой 33, 34, 315 и сл.
Сернокалиевая соль кислая, дегидратация пинакона 70
Сесквитерпен 19
Силикаты
— действие на непредельные соединения 184 и сл., 613, 627
— деполимеризующее действие 629
— полимеризующее действие 184, 193, 209
Синтез высокомолекулярных соединений, проблема 539
Синтез дивинила из
— непищевого сырья 605
— спирта по Лебедеву 403 и сл.
— — механизм процесса 411 и сл.
— — описание аппаратуры 433
Синтез каучука 453, 539, 597
— в Германии 439, 599
— в СССР 377, 437, 448, 543, 597, 620, 629, 630
— — история 437 и сл.
— — конкурс 439, 541, 600
— — сырье 440
— в США 606
— задачи, их сложность 598
— значение процессов полимеризации 21, 183, 475
— из дивинила 434
— из непищевого сырья 448, 605
— из нефти 377, 542, 599, 601
— из спирта 599, 601 и сл.
— история 598
— источник многообразия свойств 449
— и химия непредельных соединений 239
— многообразие решения 448
— научная область 239
— перспективы 449
— по способу С. В. Лебедева 442 и сл., 542
— проблема 239, 598
— пути решения 448
— специального назначения 449
— сырьевая база 447
Синтез мономеров 438
Синтетический каучук 629, 633
— изделия из него 599, 630
— из диизопропенила 599
— — изделия из него 599
— изучение свойств 444
— качество его 440
— получение 629
— свойства 446, 449
— сопоставление с натуральным 440, 445
— сопротивление истиранию 447, 449
— стабилизация 631
Скорость пиролиза нефти и ее фракций, влияние на выход дивинила 382 и сл.
Скорость полимеризации 166 и сл.
— влияние давления 467
— гексадиена-2,4 171
— диизокротила 171
— диизопропенила 171

— 1,2-диизопропилиден-циклобутана 172
— 1,2-диметилен-3,3,4,4-тетраметил-циклобутана 171
— зависимость от соответственной температуры 177, 179, 180
— и величина сродства 49
— изопрена 171
— константы 572, 578
— 1-метилен-2-изопропилиден-4,4-диметил-циклобутана 171
— методика определения 27, 167 и сл.
— — возможные ошибки 168 и сл.
— мирцена 171
— пиперилена 171
— углеводородов ряда аллена 179, 180, 181
— углеводородов ряда дивинила
— — абсолютные значения 171, 172
— — влияние заместителей 175
— — — количества 174, 175, 176, 177
— — — их положения 175, 176
— — — кольца в цепи 175
— 1-фенил-бутадиена-1,3 171
— циклогексадиена-1,3 171
— циклопентадиена 171
Сокращение объема при полимеризации 25
Соли, применение как составных частей для катализатора синтеза дивинила
— алюминия 404
— марганца 404
— цинка 404
Соляровое масло, получение из него дивинила 378 и сл.
Соответственная температура 177
Сопротивляемость истиранию синтетических каучуков 447, 449
Сопряженная система 438
— гидрогенизация 304 и сл., 339 и сл., 368 и сл.
— реакция с сернистым ангидридом 33, 314, 315
— реакционная способность 304
— тенденция изомеризации других соединений в нее 25
Специальные свойства синтетических каучуков 448, 449
Спиральное строение полимеров 57
— полимеров алленовых углеводородов 108
Спирт этиловый
— из древесины 448
— из непищевого сырья 448
— из торфа 448
— из этилена 448
— — газов крекинга 448
— — коксовых печей 448
— как сырье для синтеза каучука 403 и сл., 440, 447 и сл.
Спирты, при получении дивинила из этилового спирта 415
Способность к полимеризации 9, 21 и сл.
Сродство атомов углерода производных аллена 105
— его величина 46
— — алленовых углеводородов 47
— — влияние на порядок присоединения 46, 47
— — зависимость от температуры 48
— — от условий процесса 48
— — и образование парного комплекса 47
— — и скорость полимеризации 47, 49
— свободное 42
— сила 47
— распределение между атомами 556
Стабилизация натрий-дивинилового каучука 631
Стандарты для гидрогенизации при изучении природы непредельных соединений 300 и сл.

Стереоизомерия каучука и гуттаперчи 477
— полимеров аллена 108
Стерические факторы, влияние на процесс полимеризации 49
Стильбен, гидрогенизация 258 и сл.
— димер его 15
— полимеризация 15, 16
— — флоридином 189
Стирол, гидрогенизация 254 и сл.
— полимеризация 15, 16, 37, 457, 549
Стойкость полимерных форм и теория натяжения 17
Строение каучука 20, 21, 54
— формула Борровса 58
— — Вебера 54
— — Гарриеса 54, 55
— — Пиклеса 55
— — Тильдена 54
Строение мономеров и скорость полимеризации 47
— полимеров
— — влияние на теплоту горения 478
— — дивинила и его производных 52 и сл., 56 и сл.
Структура —
— высокополимеров, методы определения 566
— полимеров дивинила 52 и сл., 68, 70, 568, 569
— полимеров производных дивинила 52 и сл., 81, 92
Сухая перегонка каучука 18
Сырье для синтеза каучука 448

Температура полимеризации
— влияние на образование димеров и полимеров углеводородов ряда дивинила 29
— влияние на образование растворимых и нерастворимых полимеров углеводородов ряда дивинила 69
— влияние на скорость и состав продуктов 26, 129
— роль при полимеризации алленовых углеводородов 105
Температура разложения
— каучука натурального 37
— каучука синтетического 37
Температурный коэффициент полимеризации дивинила 460, 461
Температурный оптимум полимеризации 431
Теплота горения
— губчатого полимера дивинила 478, 490, 491, 492
— дивинила 477, 482 и сл., 485, 486, 487
— димера дивинила 487, 488
— изопрена 486
— натрий-дивинилового полимера 477, 478, 493, 494, 495, 496
— натурального каучука 478
— пиперилена 486
— полимеров дивинила 479 и сл., 622, 633
— — зависимость от молекулярного веса 478
— — зависимость от структуры 478
— полимеров изопрена 634
— термополимера дивинила 478, 489, 490
Теплота испарения дивинила 487, 496, 622
Теория натяжения и полимеризации 17
— синтеза каучука 437
— химического строения 547
Тепловой баланс полимеризации дивинила 496, 497
Тепловой эффект полимеризации 444, 475, 476, 477
Теплоемкость полимеров дивинила 477
Термостойкие синтетические каучуки 449
Терпинен 34
Терпинолен, полимеризация 25

Тетрамер дивинила, возможность образования 69
Тетраметилэтилен
— гидрогенизация 264, 300, см. также Гидрогенизация смесей
— полимеризация флоридином 191
Тиоальдегиды 628
Типы гидрогенизации сопряженных систем 305 и сл.
Типы полимеризации 11, 15, 242
Толуол, образование при синтезе дивинила из спирта 431, 435
Третичнобутилацетилен, полимеризация флоридином 186, 191
Триметилаллен 138 и сл.
— димеры 140, 141, 142
— изомеризация в углеводороды ряда дивинила 140
— полимеризация 138 и сл., 625
— — ее особенности 138, 139
— — скорость 179, 180
1,1,2-триметил-3-изопропил-циклобутан 123
1,1,2-триметил-2-изопропил-циклобутан 166
Триметилэтилен, гидрогенизация 263, 300, 301, 322 и сл., см. также Гидрогенизация смесей
— полимеризация флоридином 191
— продукт гидрогенизации изопрена 306, 314, 317, 322, 323, 328, 331
— спутник изопрена при получении его из скипидара 83
Трифенилметил 13
Трихлорметил-о-метокси-фенилкарбинол 624

Углерод двухвалентный и трехвалентный 47
Уксусный альдегид, образование при синтезе дивинила из спирта 406, 407, 408, 409, 411, 418, 435
Уксусноэтиловый эфир, образование при синтезе дивинила из спирта 620
Ультрафиолетовые лучи, действие при полимеризации диизокротила 96

Фенилацетилен, гидрогенизация 522, 617, 629
п-Фелляндрен, полимеризация 23
1-Фенил-бутадиен-1,3 94, 101, 172
— димер 101
— полимеризация 25, 172, 179, 626
Флоридин 186, 499, 502, 505 и сл., 582
— адсорбционные свойства 184
— активация 197, 499, 514 и сл.
— активность 187, 197, 499 и сл., 502, 504 и сл., 515 и сл.
— деполимеризация им полимерных форм 192, 199, 208, 209, 210, 223 и сл., 245, 613
— изомеризующее действие 631
— полимеризация им 184, 613, 627
— — алленовых углеводородов 185, 186
— — ацетиленовых углеводородов 186
— — бромистого винила 190
— — диаллила 190
— — дивинила и его производных 185, 190
— — диизобутенила 190
— —диизопропенила 190
— — диметилаллена несимметричного 185, 186
— — диметилизопропилэтилена 191
— — дифенилэтилена симметричного 190
Флоридин, полимеризация им изобутилена 187, 188, 190, 193 и сл., 209, 498 и сл.
— — изопрена 185, 190
— — метилизобутилэтилена несимметричного 190

Флоридин, полимеризация им метилфенилэтилена несимметричного 190
— — метилфенилэтилена симметричного 190
— — механизм 207 и сл.
— — пиррола 186, 191
— — пропилена 190
— — псевдобутилена 190, 582, 583, 613, 632
— — тетраметилэтилена 191
— — третичнобутилацетилена 191
— — триметилэтилена 191
— — этилена 185, 190
— — этиленовых углеводородов различного строения 185
— — этилового эфира фенилакриловой кислоты 190
— разделение этиленовых углеводородов 191, 613, 617
— удаление влаги 187
— хранение 188

Химическая индукция 209, 584
Химическая кинетика 551
Химическая структура натурального каучука 20, 54
Химическая структура полимеров дивинила и его производных 52, 53, 54 и сл., 569
Хлористый водород, присоединение к димеру диизопропенила 80
Хлористый кальций, возбудитель полимеризации 20
Хлористый нитрозил, возбудитель полимеризации 19
Хлоропреновый каучук 449
— оригинальность свойств 449
— перспективы 449

Цепной механизм реакций полимеризации 561 и сл.
Цепные реакции 561 и сл.
Циклические димеры дивинила и его производных, механизм образования 13, 43, 558
Циклический тип полимеров аллена 107
Циклическое строение каучука 54
Циклобутадиен 15
Циклобутана производные 104
Циклогексадиен-1,3 94, 171, 172
— димер 103
— полимер 103
— полимеризация 103, 172
— — скорость 171, 175, 572
— — способность к полимеризации 23
— получение 174
Циклогексана производные, образование при полимеризации производных дивинила 16
Циклогексанол, получение из него дивинила 60
Циклогептадиен, способность к полимеризации 23
Циклооктадиен-1,5 20, 55, 59, 68, 69
— возможность образования при полимеризации дивинила 69
— как звено каучука 20
— озонирование 57, 58
— полимеризация 16
— продукты его полимеризации 69
Циклопентадиен 40, 94, 242
— димер 11, 17, 37, 102, 103
— полимер 40
— полимеризация 11, 17, 102, 242
— — константа скорости 572
— — скорость 171, 175
— способность к полимеризации 22
Цинамальацетон, гидрогенизация 307
Цинамальмалоновая кислота, гидрогенизация 307
Частичный вес 52, см. также Молекулярный вес

Четырехчленное кольцо
— в молекуле каучука 54

— образование при полимеризации 13, 14, 15, 559
— оптические свойства 164, 166, 626

Шестичленные циклы, образование при полимеризации 13, 14, 43 и сл., 557 и сл.

Щелочные металлы, полимеризация ими 591, см. также Натрий металлический

Энергия активации полимеризации дивинила 459
Эритрит 60, 78
Этан, образование при синтезе дивинила из спирта 418
Этилбензол, образование при синтезе дивинила из спирта 425, 431, 620
Этилбутиловый эфир, образование при синтезе дивинила из спирта 433, 435
Этилвиниловый эфир, образование при синтезе дивинила из спирта 620
Этилен 443
— образование при синтезе дивинила из спирта 406, 408, 409, 410, 411, 418, 435
— полимеризация, вторичные процессы 458
— — кинетика 458
— — флоридином 185, 189, 190
— получение из него дивинила 59
Этилен бромистый, полимеризация флоридином 190
Этиленовые углеводороды
— гидрогенизации правила 278 и сл., 627
— действие флоридина на
— — двухзамещенные несимметричные 185, 186
— — двухзамещенные симметричные 185
— — трехзамещенные 185, 186
— — четырехзамещенные 185
— определение в смеси с диэтиленовыми 386, 387
— определение структуры гидрогенизацией 299, 300, 301
— полимеризация 579 и сл., 626
— разделение 627
Этилкротиловый эфир, образование при синтезе дивинила из спирта 620
Этилфенол, образование при синтезе дивинила из спирта 620
Этилциклогексен из димера дивинила 63, 64
Эугенол гидрогенизация 254 и сл., 300
— гидрогенизация в смеси с
— — — аллиловым спиртом 266
— — — анетолом 278
— — — дифенилэтиленом несимметричным 279
— — — изопропилэтилэтиленом 267
— — — итаконовой кислотой 279
— — — метилтретичнобутилэтиленом 280
— — — окисью мезитила 282
— — — олеиновой кислотой 277
— — — стиролом 267
— — — тетраметилэтиленом 300
Эфир диэтиловый, получение из него дивинила 60, см. также Диэтиловый эфир
Эфиры простые, образованные при синтезе дивинила из спирта, 430, 432, 433, 435

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

1. Исследование в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов . . . 9
2. О действии некоторых силикатов на непредельные соединения . . . 184
3. О полимерных формах изобутилена . . . 193
4. О деполимеризации полимерных форм изобутилена . . . 209
5. О деполимеризации триизобутилена . . . 223
6. О полимеризации . . . 239
7. Гидрогенизация этиленовых соединений с открытыми цепями и их смесей. Гидрогенизация смесей как метод суждения о структуре непредельных соединений . . . 246
8. Исследование в области каталитической гидрогенизации непредельных соединений. Статья II. Гидрогенизация сопряженных систем . . . 304
9. Исследование в области каталитической гидрогенизации непредельных соединений. Статья III. Гидрогенизация сопряженных систем . . . 339
10. К вопросу о получении дивинила из нефти и ее фракций . . . 377
11. О получении дивинила непосредственно из спирта . . . 403
12. О синтетическом каучуке и о создании промышленности синтетического каучука в СССР . . . 437

Приложения

От Редакции . . . 453
Кинетика процесса термополимеризации дивинила . . . 455
О теплоте горения дивинила и продуктов его полимеризации . . . 475
О полимеризации изобутилена флоридином при низких температурах . . . 498
Гидрогенизация винилацетилена . . . 518
К. Б. Пиотровский. Значение работ С. В. Лебедева в развитии химии непредельных соединений . . . 536
Ю. А. Горин и С. А. Субботин. Работы С. В. Лебедева в области синтеза каучука . . . 597
Примечания к работам С. В. Лебедева . . . 609
Библиография трудов С. В. Лебедева . . . 624
Список принятых сокращений периодических изданий . . . 635
Именной указатель . . . 636
Предметный указатель . . . 641

Сергей Васильевич Лебедев
ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*

Утверждено к печати
Редколлегией серии «Классики науки»
Академии наук СССР

*

Редактор издательства *И. С. Лишанский*
Технический редактор *Р. А. Аронс*
Корректоры *Н. А. Браиловская, М. А. Брайнина* и *Е. Я. Лапинь*

Подписано к печати 6/V 1958 г. РИСО АН СССР № 3-3В. Формат бумаги 70 × 92/16. Бум. л. 21. Печ. л. 42 = 49.14 усл. печ. л. + 1 вкл. Уч.-изд. л. 40,04 + 1 вкл. (0.06 уч.-изд. л.). Изд. № 322. Тип. зак. № 772. Тираж. 2500.
Цена 30 руб.

Ленинградское отделение Издательства Академии наук СССР
Ленинград, В-164, В. О., Менделеевская лин., д. 1.

1-я тип. Издательства Академии наук СССР
Ленинград, В-34, В. О., 9 линия, д. 12.

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
23	Пункт 9	циклогексан.	циклобутан.
52	13 сверху	Гиноихсен	Гинрихсен
58	Формула	C C C C C C C C	C C C C C C C C
81	»	CH_2 CH_3 C C CH_2 H_2C CH_3 CH_2 C CCl CH_3 CH_3	CH_2 CH_3 C C CH_2 H_2C CH_3 CH_2 C CCl CH_3 CH_3
121	»	CH_2—CO CH_3 CH_2—CH—CH CH_3	CH_2—CO CH_3 CH_2—CH—CH CH_3
133	12 сверху	$C_{15}H_{26}O_3$.	$C_{15}H_{24}O_2$.
161	2 снизу	присоединение 2.5 г	присоединение для 2.5 г
230	8 снизу	100—150°,	100—105°,
260	Графа 3 справа	1.6480	0.6480
277	» 2 »	140	148
289	» 3 »	1.9158	0.9158
289	» 3 »	0.1555	0.4555
428	7 снизу	$—CH_2—CH(OH)—CH(OH) \xrightarrow{2H}$	$—CH_2—CH(OH)—CH(OH)— \xrightarrow{2H}$
429	2 сверху	$—CH_2—CH(OH)—CH(OH) \longrightarrow$	$—CH_2—CH(OH)—CH(OH)— \longrightarrow$
429	11 снизу	$CH_3—CH{=}CH—CH_2—CH_2 +$	$CH_3—CH{=}CH—CH_2—CH_3 +$



СЕРГЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ
ЛЕБЕДЕВ.
1874—1934.

С.В. ЛЕБЕДЕВ

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ



